

N° d'ordre : 2373

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : TYFEP

Spécialité : Chimie des Agroressources

Par Mlle. **Yaocihuatl MEDINA- GONZALEZ**

**ETUDE DES PHENOMENES DE SOLUBILISATION DE PRE-POLYMERES
DE RESINE EPOXY DANS LES ESTERS D'ACIDE GRAS COMME
BIOSOLVANTS**

Soutenue le 29 Septembre devant le jury composé de :

Mme. Monique AXELOS

Directrice de Recherche INRA – LBIA - Nantes

Présidente

M. Martin HERNANDEZ-LUNA

Professeur à l'Université Nationale Autonome du Mexique

Rapporteurs

M. Claude VERDIER

Directeur de recherche CNRS – LSP – Université Joseph Fourier

M. Zéphirin MOULOUNGUI

Directeur de recherche INRA à l'I.N.P.T – LCA – ENSIACET - Toulouse

Membres

M. Jean Pierre LALLIER

Ingénieur R&D solvants ARKEMA – Pierre-Bénite.

M. Hilaire BEWA

Ingénieur au Département VANAC – ADEME – Angers.

Mme. Elisabeth BORREDON

Professeur à l'I.N.P.T. Directrice LCA – ENSIACET – Toulouse.

Mme. Sophie THIEBAUD-ROUX*

Maître de Conférences à l'I.N.P.T- HDR – LCA- ENSIACET - Toulouse

Mme. Pascale DE CARO*

Maître de Conférences à l'I.N.P.T- HDR – LCA- ENSIACET - Toulouse

*(Directrices de thèse)

**Laboratoire de Chimie Agroindustrielle – UMR 1010 INRA/INPT - ENSIACET
118, Route de Narbonne – 31077 Toulouse Cedex 04**

A mis padres : Alejandra y Casimiro

A mis hermanos : Alejandro e Itzcoatl

A mi abuelita : Paula

A mis tíos

A Colin

*A todos aquellos gracias a quienes este trabajo fue posible...los llevaré siempre en mi
corazon.*

¡Triste época la nuestra! Es más fácil desintegrar un átomo que un prejuicio.

Albert Einstein

Vivimos en el mundo cuando amamos. Sólo una vida vivida para los demás merece la pena ser vivida.

Albert Einstein

Los hechos no dejan de existir aunque se los ignore.

Aldous Huxley

Las personas debemos el progreso a los insatisfechos.

Aldous Huxley

En el pensamiento científico siempre están presentes elementos de poesía. La ciencia y la música actual exigen de un proceso de pensamiento homogéneo.

Albert Einstein

Las ciencias aplicadas no existen, sólo las aplicaciones de la ciencia.

Louis Pasteur

El destino es el que baraja las cartas, pero nosotros somos los que jugamos.

William Shakespeare

Les recherches qui ont fait l'objet de ce mémoire ont été menées au Laboratoire de Chimie Agroindustrielle (LCA) de l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques de Toulouse (ENSIACET) dirigé par Pr. E. BORREDON.

Mme. BORREDON, directrice du Laboratoire de Chimie Agroindustrielle, je vous remercie de m'avoir accueillie dans votre laboratoire et d'avoir accepté d'en être partie du jury.

Ce travail a été effectué sous la direction de Mme. S. THIEBAUD-ROUX et Mme. P. De CARO. Je tiens à vous exprimer toute ma gratitude pour avoir encadré ce travail pendant ces trois années, et pour m'avoir fait profiter de votre expérience au travers de tous vos conseils.

Je tiens à vivement remercier le Pr. M. HERNANDEZ-LUNA, Professeur de l'Université Nationale Autonome du Mexique, pour avoir pris le temps de examiner ce travail et d'en être le rapporteur.

Monsieur, C. VERDIER, Directeur de Recherche CNRS, je vous remercie d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être le rapporteur.

Je remercie Madame M. AXELOS, Directrice de Recherche INRA, d'avoir accepté de faire partie des membres du jury.

J'adresse mes remerciements à Monsieur MOULOUGUI, Directeur de Recherche INRA, pour des discussions très enrichissantes et enfin pour avoir bien voulu juger ce travail et faire partie du jury.

Que l'ONIDOL (Organisation Nationale Interprofessionnelle des Oléagineux), M. NORMAND de DIMEX et Mr. B. PARANT soient aussi remerciés pour sa présence pendant les applications industrielles.

Je tiens à remercier à Monsieur H. BEWA, Ingénieur de l'ADEME, qui malgré ses nombreuses obligations a accepté de prendre partie de ce jury.

Je remercie Mr. J. P. LALLIER, Ingénieur R&D d'ARKEMA, pour avoir accepté d'en être partie de ce jury.

Mme. M. H. ROPERS, je tiens à vous remercier votre disponibilité, votre gentillesse et votre rigueur, qui me sont beaucoup apportées.

Mme. C. DUFAURE, je vous remercie pour votre aide dans les calculs DFT et pour votre orientation dans l'interprétation de résultats.

Mme. Ch. VIDAL, je vous remercie pour votre aide et disponibilité pendant les calculs de mécanique moléculaire.

Mr. P. Y. PONTALIER, je vous remercie de votre aide dans la partie de applications industrielles.

TABLE DE MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
1 LES SOLVANTS DE SUBSTITUTION	3
1.1 Le marché de solvants	3
1.2. Contexte réglementaire, environnemental et sanitaire	7
1.2.1 Réglementation environnementale aux Etats-Unis.	7
1.2.2 Réglementation environnementale en Europe	9
1.3. Démarche de substitution des solvants dangereux pour l'homme et l'environnement par des solvants non toxiques, inertes et biodégradables.	14
1.3.1 Problématique et état des connaissances sur la substitution des solvants	14
1.3.2 Analyse de la substitution	16
1.3.3 Difficultés face à la substitution.	20
1.4. Nouveaux procédés et solvants dans le secteur du nettoyage	22
1.4.1 Définition du nettoyage	22
1.4.1.1 Le CO ₂ supercritique	24
1.4.1.2 Bombardement de billes de glace ou de pastilles de gaz carbonique congelées	25
1.4.1.3 Bain lessiviel agité par ultrasons	26
1.4.1.4 Traitement par plasma	28
1.4.1.5 Traitement à l'aide d'un laser	29
1.4.1.6 Biodégradation	29
1.4.1.7 Les solvants organiques de substitution	30
1.5 Les esters d'huiles végétales	35
1.5.1 Disponibilité des esters d'huile végétale	36
1.5.1.1 Les huiles végétales	36
1.5.1.2 Les esters oléochimiques issus des huiles végétales	37
1.5.2 Les esters méthyliques comme solvants	40
1.5.2.1 Les caractéristiques physico-chimiques des esters méthyliques d'huile végétale	40
1.5.2.2 Biodégradabilité et toxicité des esters méthyliques d'huile végétale	42

1.5.2.3 Les applications cibles des esters méthyliques d'huile végétale en tant que solvants de substitution.	43
1.6 Conclusion	46
 2. ETUDE DES PHENOMENES DE SOLUBILISATION DE PRE-POLYMERES DE RESINES EPOXY.	
2.1 Choix et description du soluté.	54
2.1.1 Les pré-polymères de résine époxy	54
2.1.2 Applications industrielles des résines époxy	56
2.2 Etude de la solubilité des pré-polymères de résine époxy dans les esters méthyliques d'acide gras.	58
2.3 Caractérisation des interactions entre molécules de solvant	59
2.3.1 Calcul de l'énergie de cohésion du solvant par la méthode de Fedors.	59
2.3.2 Mesure de l'enthalpie de vaporisation du solvant.	63
2.3.3 Influence de l'enthalpie de vaporisation des esters méthyliques d'acide gras sur le taux de solubilité des pré-polymères de résine époxy.	66
2.3.4 Mesure de la viscosité du solvant	67
2.3.5 Influence de la viscosité des esters méthyliques sur le taux de solubilité des pré-polymères de résine époxy	69
2.4 Etude des interactions Soluté / Solvant	70
2.4.1 Phénomènes de diffusion	70
2.4.2 Influence des phénomènes de diffusion sur le taux de solubilité des pré-polymères de résine époxy.	75
2.4.3 Forces interfaciales entre le pré-polymère et l'ester méthylique	76
2.4.4 Les paramètres de Hansen	79
2.4.4.1 Description des paramètres de Hansen	81
2.4.4.2 Détermination des paramètres expérimentaux de Hansen	83
2.4.4.3 Détermination des paramètres théoriques de Hansen.	88
2.4.4.4 Influence des distances entre les centres des sphères de solubilité des esters méthyliques et des pré-polymères sur le taux de solubilité des pré-polymères.	91
2.4.5 La Dispersion Dynamique de Lumière (DDL)	93

2.4.6 La Spectroscopie Infrarouge en milieu liquide.	96
2.5 Etude des interactions Solvant / Support	98
2.6 Etude des interactions soluté / support	101
2.6.1 Energie de surface de l'acier inoxydable et de l'acier inoxydable recouvert d'une couche de pré-polymère de résine époxy.	101
2.6.2 Energie d'adhésion	104
2.6.3 Le paramètre Lifshitz - Van der Waals	106
2.7 Etude des Interactions Soluté / Solvant / Air	108
2.8 Modélisation des interactions Soluté / Solvant	114
2.8.1 La surface de potentiel	117
2.8.2 Le Champ de Forces CVFF	119
2.8.3 Dynamique moléculaire (D.M.)	121
2.8.4 Modélisation du milieu solvant.	121
2.8.5 Modélisation du système ester méthylique / pré-polymère de résine époxy par mécanique moléculaire.	123
2.8.6 Calculs DFT : polarité des molécules de pré-polymère de résine époxy.	128
2.9 Conclusions	132
 3. ETUDE DE LA SOLUBILITE DES PRE-POLYMERES DE RESINE EPOXY EN MILIEU CO₂ SUPERCRITIQUE EN PRESENCE OU NON D'UN COSOLVANT D'ORIGINE NATURELLE.	
3.1 Propriétés du CO ₂ à l'état supercritique.	139
3.1.1 Masse Volumique	141
3.1.2 Viscosité et diffusivité	142
3.1.3 Pouvoir solvant	143
3.1.4 Influence des co-solvants	146
3.2 Domaines d'application	147
3.2.1 Réactions en phase supercritique	148
3.2.1.1 Le CO ₂ -SC comme solvant de réaction	148
3.2.1.2 Le CO ₂ -SC comme réactif	150
3.2.2 Extraction-Séparation en milieu supercritique	150

3.2.2.1 Extraction à l'aide du CO ₂ -SC	150
3.2.2.2 Fractionnement à l'aide du CO ₂ -SC	151
3.2.2.3 Chromatographie en phase supercritique	154
3.2.2.4 Le CO ₂ -SC comme solvant de nettoyage industriel	155
3.3 Etude du nettoyage des pré-polymères de résine époxy en milieu CO ₂ -SC.	156
3.3.1 Etude de la solubilisation des pré-polymères de résine époxy en milieu CO ₂ -SC sans co-solvant.	156
3.3.1.1 Choix des conditions expérimentales de mise en œuvre du CO ₂ -SC.	156
3.3.1.2 Résultats obtenus après traitement avec le CO ₂ -SC.	158
3.3.2 Etude de la solubilité des pré-polymères de résine époxy dans le CO ₂ -SC en présence d'esters méthyliques et éthyliques d'acide gras.	159
3.3.2.1 Conditions opératoires des essais de solubilisation	160
3.3.2.2 Influence de la nature de l'ester d'acide gras sur la solubilisation des résines époxy.	161
3.3.2.3 Etude cinétique de l'élimination des pré-polymères de résine époxy par les esters méthyliques d'acide gras.	167
3.3.3 Etude de la solubilité des pré-polymères de résine époxy dans le CO ₂ -SC en présence de carbonates cycliques.	169
3.4 Conclusions	174
 4. APPLICATION INDUSTRIELLE	
4.1 Formulations pour le nettoyage de pré-polymères de colle	181
4.1.1 Nettoyage par les esters méthyliques de colza, de coprah et de tournesol	181
4.1.2 Nettoyage à l'aide d'esters méthyliques d'huiles végétales associés à un tensioactif	185
4.2 Régénération du solvant par filtration tangentielle	186
4.2.1 Les procédés de filtration	187
4.2.1.1 Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle	187
4.2.1.2 La filtration à membrane	188

4.2.2 Conditions expérimentales	192
4.2.2.1 Appareil Pilote	193
4.2.2.2 Membranes	193
4.2.2.3 Procédures de recyclage et d'analyse	194
4.2.3 Résultats	194
4.2.3.1 Filtration de l'ester de colza avec ou sans pré-polymère de résine époxy	194
4.2.3.2 Filtration de l'ester de coprah avec ou sans pré-polymères de résine époxy	199
4.3 Conclusions	206
 CONCLUSION GENERALE	 209
 ANNEXES	 214

INTRODUCTION GENERALE

Les solvants constituent une classe de substances très largement utilisées dans la grande majorité des secteurs d'activité économique où ils jouent des rôles très divers, notamment comme agents de nettoyage industriel, vecteurs de pigments et de colorants ou solvants de résines synthétiques dans les produits de revêtement et adhésifs. La toxicité et l'inflammabilité d'un grand nombre de ces solvants rendent primordiale l'adoption de mesures de prévention afin d'éviter le développement de maladies professionnelles ou d'accidents du travail. Historiquement, la substitution de solvants dangereux s'est mise en place au fur et à mesure du développement des connaissances, en particulier en toxicologie. Par exemple, le benzène a été remplacé par le toluène dans les peintures, le tétrachlorure de carbone par le trichloréthylène dans le dégraissage des métaux, lequel a été lui-même substitué plus récemment par le 1,1,1-trichloroéthane également pour des raisons sanitaires.

Les préoccupations en matière de santé et de sécurité du travail continuent aujourd'hui d'être à l'origine de la substitution de solvants. Viennent s'ajouter, depuis quelques années, des considérations environnementales liées aux émissions de composés organiques volatils (COV). Ces derniers proviennent essentiellement des phénomènes d'évaporation intervenant au cours des étapes de fabrication et de mise en œuvre des solvants. L'utilisation de solvants contribue, ainsi, de façon appréciable à l'appauvrissement de la couche d'ozone (solvants halogénés), à la formation d'ozone troposphérique (hydrocarbures) ainsi qu'à la contamination des eaux et des sols.

C'est pourquoi la législation environnementale contraint, de nos jours, les entreprises à utiliser des solvants ou des procédés plus respectueux de l'environnement. Cependant, cette démarche de substitution demeure complexe puisque les industriels concernés doivent également prendre en compte la faisabilité technique et les aspects économiques.

Depuis une dizaine d'années, le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle développe des produits d'origine naturelle et des procédés alternatifs pour répondre à de nouvelles exigences réglementaires, environnementales et techniques. Cette problématique s'inscrit dans les recommandations de la chimie verte. Jusqu'à présent, le développement de bioproduits est limité car il fait appel essentiellement à des connaissances empiriques. Dans ce

contexte, il nous a semblé judicieux d'acquérir davantage de connaissances fondamentales sur les phénomènes de solubilisation aux interfaces soluté-biosolvant afin d'élaborer, dans le futur, un outil de prédiction pour le choix d'un solvant de substitution en fonction des spécifications techniques.

Le premier chapitre de ce travail sera donc consacré à l'état des lieux de la démarche de substitution, notamment dans le cadre du nettoyage industriel.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'étude physico-chimique des phénomènes de solubilisation des pré-polymères de résine époxy à l'aide d'esters méthyliques d'acide gras. Nous avons cherché à corréler les paramètres étudiés aux performances de solubilisation et aux calculs théoriques réalisés en modélisation moléculaire.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons l'utilisation d'une technologie de nettoyage alternative mettant en jeu le dioxyde de carbone à l'état supercritique associé aux esters méthyliques d'acides gras comme co-solvants.

Enfin, le dernier chapitre présentera les aspects liés au transfert de technologies dans le domaine du nettoyage industriel de pré-polymères de colle.

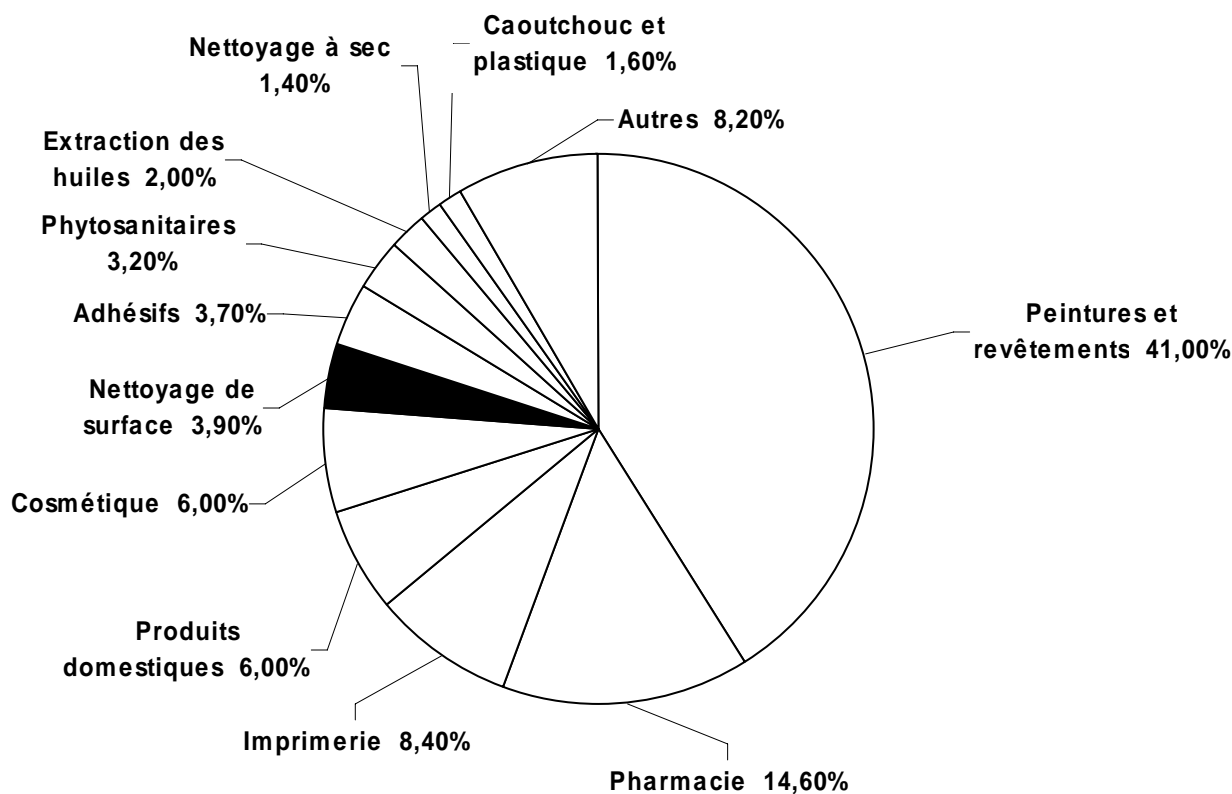
1. LES SOLVANTS DE SUBSTITUTION

1.1 Le marché des solvants.

Les années 50 ont vu un développement spectaculaire du trichloréthylène, du perchloréthylène, du chlorure de méthylène et du trichloréthane grâce à leur excellent pouvoir nettoyant [1]. La présence de l'élément chlore rendant le solvant ininflammable, les solvants chlorés ont remplacé des produits à point éclair très faible engendrant des problèmes de sécurité chez les industriels. De plus, la faible tension superficielle des solvants chlorés leur permet de se répartir facilement dans les moindres recoins des pièces à dégraisser. Cette caractéristique leur confère une excellente efficacité de nettoyage en particulier des pièces complexes ou très petites.

Cependant, des incidents professionnels dans les années 60-80 ont discrédité l'emploi de ces solvants chlorés. De plus, certains solvants, tels que le trichloro-1,1,1-éthane ou le tétrachlorure de carbone, concernés par le protocole de Montréal de 1987 relatif aux substances qui appauvrissent la couche d'ozone, ont été interdits. En particulier, la production du trichloro-1,1,1-éthane dont le temps de demi-vie dans l'atmosphère est de 3.7 ans, est interdite depuis le 1^{er} janvier 1996. Toutefois, son utilisation comme intermédiaire dans la fabrication de divers produits reste encore autorisée. En revanche, la durée de vie des autres solvants chlorés étant trop courte pour atteindre la stratosphère, ils ne sont pas concernés par le protocole de Montréal.

En 2000, le marché des solvants en Europe était principalement constitué de solvants destinés aux peintures et revêtements, ainsi que de solvants utilisés dans l'industrie pharmaceutique et l'imprimerie. Le nettoyage de surface représentait 3,9% du marché des solvants au niveau Européen (Figure 1.1).



Consommation de solvants en 2000 : 4.1 millions de tonnes

Figure 1.1 Répartition du marché des solvants en Europe selon les applications

D'après les informations de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) du 20 Octobre 2005 [2], la quantité de composés hydrocarbonés, oxygénés et chlorés dans les solvants commercialisés en Europe tend à diminuer. La figure 1.2 confirme cette tendance se traduisant par une baisse de la consommation totale de solvants.

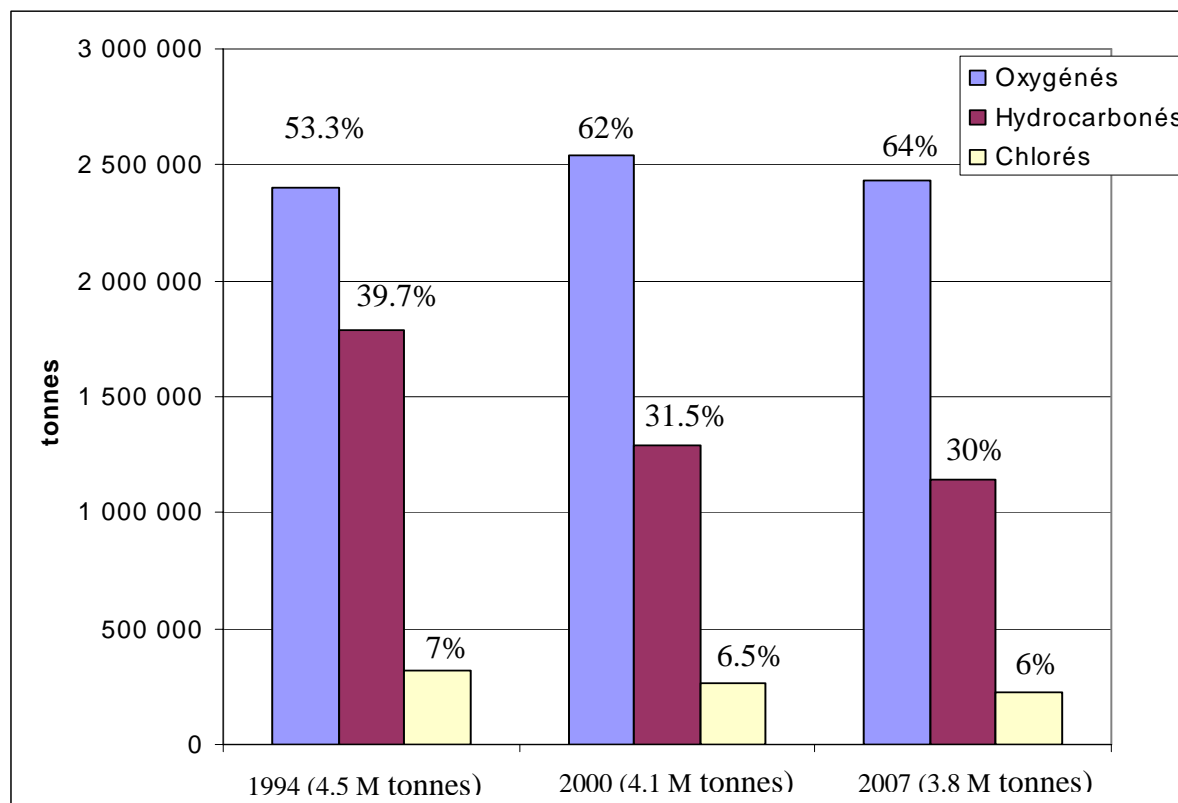


Figure 1.2 : Consommation en Europe de solvants hydrocarbonés, oxygénés et chlorés en 1994 et en 2000. Prévisions pour 2007 en Europe.

Dans le cadre du nettoyage de surface, application qui nous intéresse, le tableau 1.1 présente les solvants les plus utilisés tandis que le tableau 1.2 répertorie les différentes méthodes de nettoyage.

Solvant	Marché européen en 2000	Consommation pour le nettoyage de surface	Tonnage
trichloréthylène	75 000 tonnes	90%	67 500 tonnes
Perchloroéthylène	71 000 tonnes	20%	14 200 tonnes
Chlorure de méthylène	147 000 tonnes	20%	29 400 tonnes
Méthyléthylcétone Alcools Solvants aliphatiques (white spirit, essences)	Solvants représentant environ 30% de la consommation totale dédiée au nettoyage.		50 000 tonnes

Tableau 1.1 : Principaux solvants utilisés pour le nettoyage de surface en Europe.

Procédé	Dispositif	Solvants	Filière d'élimination des déchets
Solvant à froid	<ul style="list-style-type: none"> - manuel - système ouvert - système fermé 	Alcools organiques et minéraux	<ul style="list-style-type: none"> - Régénération - Incinération de déchets non chlorés - Incinération en cimenterie
Solvant à chaud	<ul style="list-style-type: none"> - machines semi-ouvertes - machines semi-ouvertes capotées - machines à enceinte fermée - machines étanches à enceinte fermée 	Solvants chlorés non inflammables	
	<ul style="list-style-type: none"> - machines à «système ouvert » - machines à « système fermé » - machines à « enceinte fermée » 	Solvants inflammables non chlorés	
Aqueux	<ul style="list-style-type: none"> - machines à laver « mono-enceinte » - machines à laver « multi-cuve » - machines à laver « tunnel » 	Produits lessiviels : alcalins, neutres, acides	<ul style="list-style-type: none"> - Neutralisation - floculation, décantation - Incinération

Tableau 1.2 : Principales méthodes utilisées pour le nettoyage de surface.

1.2. Contexte réglementaire, environnemental et sanitaire

Pour répondre à la question « Pourquoi et comment limiter les composés organiques volatils présents dans l'air ? », deux types d'arguments peuvent être développés en fonction de l'implication, des obligations ou des contraintes de chacun.

Dans un premier temps, si l'on se place dans une approche environnementale globale, l'impact sur la santé humaine et sur les écosystèmes, l'effet de serre et le réchauffement de la planète, la production accrue d'ozone dans les villes... sont autant de bonnes raisons pour limiter drastiquement les rejets de COV[†] soit à la source par une approche « procédés propres », soit en limitant l'émission par des procédés curatifs. La communauté internationale s'est mobilisée, avec plus ou moins de volonté, pour lutter contre l'augmentation des émissions anthropiques de gaz à effet de serre au travers de la convention signée en juin 1992 à Rio.

Dans un deuxième temps, la discussion peut se situer sur un plan réglementaire défini par des accords internationaux. En effet, dans le cadre du protocole de Genève de 1991 sur la limitation des émissions de COV et leurs flux transfrontières, des réglementations pour réduire la pollution atmosphérique ont été élaborées aussi bien pour les sources fixes, et notamment les installations industrielles, que pour les sources mobiles comme les transports. De même, à travers le protocole de Kyoto, 38 pays se sont engagés à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre.

1.2.1 Réglementation environnementale aux États-Unis.

Dans de nombreuses régions des États-Unis, notamment dans les États de l'Est, l'expansion de l'industrie lourde et de l'automobile a engendré de graves problèmes locaux de pollution atmosphérique. De nombreux états et administrations locales ont réagi en promulguant des articles pour lutter contre la pollution. Finalement, le gouvernement fédéral des États-Unis adopté en 1955 l'Air Pollution Control Act, qui désignait la pollution atmosphérique comme un problème national.

[†] COV : Composés Organiques Volatiles

Quelques faits marquants comme:

- St. Louis (1939) — Il faut circuler avec des lanternes durant le jour pendant une semaine.
- Los Angeles (1943) — La visibilité est réduite à trois coins de rue.
- Donora, en Pennsylvanie (1948) — Vingt personnes meurent et 5 190 tombent malades.
- Los Angeles (1954) — Le smog intense entraîne la fermeture d'usines et d'écoles pendant presque tout le mois d'octobre.
- New York — Il meurt environ 200 personnes en 1953, 405 en 1963, 65 en 1965 et 168 en 1966.

ont conduit à l'évolution de la réglementation aux Etats Unis.

Parmi les initiatives gouvernementales importantes, on trouve des modifications de la législation nationale qui ont abouti à l'adoption du *Clean Air Act* de 1990. Cette loi a établi de nouvelles normes de qualité de l'air ambiant, concernant les émissions des sources fixes et mobiles. Ces nouvelles limites à respecter se sont accompagnées de financement des recherches sur la pollution atmosphérique. [3]

D'autres interventions progressistes de l'Environmental Protection Agency (EPA) ont mené à l'adoption du *Clean Air Act* de 1990. Ce texte comprend des mesures visant à s'attaquer aux problèmes connus de pollution atmosphérique [4]. La loi présente les grands axes suivants :

- durcissement des normes d'émission de gaz d'échappement et les assortit d'un échéancier de réduction précis;
- encouragement pour l'utilisation de carburants à faible teneur en soufre et conduisant à la réduction des émissions en dioxyde de soufre, l'une des principales composantes des pluies acides;
- utilisation obligatoire d'installations contrôlées visant à réduire les émissions de toxiques atmosphériques;
- prévision de diminuer l'utilisation des chlorofluorocarbones (CFC) pour réduire l'appauvrissement de la couche d'ozone.

En outre, le *Clean Air Act* de 1990 permet à l'agence pour la protection de l'environnement (Environmental Protection Agency) d'établir des limites sur la teneur d'un polluant dans l'atmosphère sur l'ensemble du territoire. Ainsi, tous les Américains disposent des mêmes normes de protection de leur santé et de leur environnement. La loi permet aussi aux États d'adopter des mesures antipollution plus strictes, tout en les obligeant à respecter les normes nationales communes. Grâce au *Clean Air Act* et à d'autres initiatives, les émissions de COV ont diminué aux Etats-Unis de 27% entre 1980 et 1996 et on prévoit qu'elles auront une chute de 40% entre 1980 et 2010 [4].

1.2.2 Réglementation environnementale en Europe

- Dans les pays de l'Union Européenne, ce sont les directives de la Commission qui fixent les plafonds d'émissions à ne pas dépasser. Chaque directive est ensuite déclinée au plan national. Ainsi, la directive " **National Emission Ceilings** " (NEC), promulguée en 2001, vise à limiter les émissions des polluants acidifiants, eutrophisants et précurseurs de l'ozone troposphérique et fixe des plafonds nationaux d'émissions pour 4 types de polluants atmosphériques : NO_x, SO₂, NH₃ et COV. Les États membres doivent respecter ces plafonds à partir de 2010 et doivent élaborer, avant le 1er octobre 2002, des programmes de réduction progressive des émissions. La France doit, par exemple, réduire de 50% ses émissions de dioxyde de soufre et d'oxydes d'azote, diminuer de 40% ses émissions de composés organiques volatils et stabiliser ses émissions d'ammoniacque.
- **La directive COV de mars 1999 (1999/13/CE)** sur la réduction des émissions de composés organiques volatils vise à prévenir ou à réduire les effets directs et indirects de l'émission de substances organiques volatiles, ainsi que les risques possibles pour la santé humaine, par la mise en œuvre de mesures et l'introduction de procédures. Les principaux points concernés par la directive sont : la classification, l'emballage, l'étiquetage des substances dangereuses, ainsi que la réduction de la consommation de ces produits

La classification permet de définir les différentes classes ou catégories de danger que peuvent présenter les substances et les préparations.

Les textes de base de cette réglementation, découlant de directives communautaires régulièrement mises à jour, sont:

- pour les substances, l'arrêté du 20 avril 1994 modifié (découlant de la directive initiale 67/548/CEE),
- pour les préparations, l'arrêté du 9 novembre 2004 (découlant de la directive initiale 1999/45/CE).

Les substances et les préparations sont considérées comme dangereuses, quand elles appartiennent à l'une des 15 catégories de danger figurant dans le tableau ci-dessous.

Catégories de danger définies par le Code du travail pour les substances ou préparations dangereuses
■ Explosibles
■ Comburantes : présentant, au contact d'autres substances, notamment inflammables, une réaction fortement exothermique
■ Extrêmement inflammables
■ Facilement inflammables
■ Inflammables
■ Très toxiques : entraînant, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en très petites quantités, la mort ou nuisant à la santé de manière aiguë ou chronique
■ Toxiques : entraînant, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en petites quantités, la mort ou nuisant à la santé de manière aiguë ou chronique
■ Nocives : pouvant, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, entraîner la mort ou nuire à la santé de manière aiguë ou chronique
■ Corrosives : pouvant, en contact avec des tissus vivants, exercer une action destructrice sur ces derniers
■ Irritantes : non corrosives et pouvant, par contact immédiat, prolongé ou répété avec la peau ou les muqueuses provoquer une réaction inflammatoire
■ Sensibilisantes : pouvant, par inhalation ou par pénétration cutanée, donner lieu à une réaction d'hypersensibilisation telle qu'une exposition ultérieure à la substance ou à la préparation produit des effets néfastes caractéristiques
■ Cancérogènes : pouvant, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, provoquer un cancer ou en augmenter la fréquence. On distingue les substances et préparations cancérogènes de catégorie 1, 2 et 3
■ Mutagènes : pouvant, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, produire des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter la fréquence. On distingue les substances et préparations mutagènes de catégorie 1, 2 et 3
■ Toxiques pour la reproduction : pouvant, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, produire ou augmenter la fréquence d'effets nocifs non héréditaires dans la progéniture, ou porter atteinte aux fonctions ou capacités reproductives. On distingue les substances et préparations toxiques pour la reproduction de catégorie 1, 2 et 3
■ Dangereuses pour l'environnement : pouvant présenter un risque immédiat ou différé pour une ou plusieurs composantes de l'environnement

Tableau 1.3 : Catégories de substances considérées comme dangereuses.

A chaque catégorie de danger sont associés des symboles d'indications de danger, et des phrases de risque. Ces éléments constituent la classification d'une substance ou d'une préparation.

L'étiquetage est la première information, essentielle et concise, fournie à l'utilisateur sur ces dangers et sur les précautions à prendre lors de l'utilisation. Le trichloréthylène par exemple, est passé le 25 janvier 2001 de la troisième catégorie (avec la phase de risque R40 : effet cancérigène suspecté) à la deuxième catégorie (avec la phase de risque R45 : peut provoquer le cancer). Suite à cette classification, le trichloréthylène devrait être soumis à des contrôles supplémentaires.

Cette directive fixe des valeurs limites des émissions pour les activités et les installations concernées. Sa transcription a été intégrée sous forme de modification de l'arrêté du 2 février 1998. La date d'entrée en vigueur retenue par le gouvernement français fut le 30 octobre 2005 pour les installations existantes (autorisées avant le 01/01/2001) et immédiate pour les installations nouvelles (autorisées après le 01/01/2001). Par exemple, pour les solvants classés R45, R46, R49, R60 et R61, la valeur limite d'émissions est de $2\text{mg COV}/\text{nm}^3$, si le débit d'émissions dépasse 0.010 kg/h . Pour les industries utilisant des solvants chlorés classés R40, la directive sur les émissions de COV s'applique à l'ensemble des installations où la consommation de solvant excède 1 tonne par an. Pour une consommation comprise entre 2 et 10 tonnes, la limite d'émissions correspond à 20% de la quantité totale de solvant utilisé et pour des consommations supérieures à 10 tonnes, cette limite est fixée à 15%.

En raison du seuil de consommation d'1 tonne par an, les acteurs du nettoyage de surface vont devoir faire face à des coûts d'adaptation excessivement élevés pour continuer à utiliser des solvants chlorés ou COV. Le secteur du nettoyage de surface est le secteur le plus durement touché par la directive COV. [5]

- Enfin, pour renforcer la surveillance et la prévention de la pollution de l'air, le Parlement français a adopté **la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE)**. Cette loi cadre, parue le 30 décembre 1996 vise à rationaliser l'utilisation de l'énergie et à définir une politique publique intégrant la qualité de l'air en matière de développement urbain. Le droit de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé est reconnu à chacun.

Cette loi impose des objectifs et des obligations en matière de surveillance de l'air ainsi que la mise en œuvre d'outils de planification. En application des directives européennes, la France est ainsi tenue de mesurer des polluants sur l'ensemble de son territoire et d'informer la population en cas de dépassement des seuils d'alerte fixés. Elle prescrit l'élaboration d'un Plan Régional de la Qualité de l'Air, d'un Plan de Protection de l'Atmosphère et pour les agglomérations de plus de 100.000 habitants d'un Plan de Déplacement Urbain (PDU). Le PDU vise à développer les transports collectifs et les modes de transport propres. Le Plan Régional de la Qualité de l'Air consiste à fixer les orientations à moyen et long terme permettant de prévenir ou de réduire la pollution atmosphérique afin d'atteindre les objectifs de la qualité de l'air définis dans ce même plan. Le Plan de Protection de l'Atmosphère s'applique aux agglomérations de plus de 250 000 habitants et aux zones dans lesquelles les valeurs limites de qualité de l'air ne sont pas respectées. Il vise à ramener les concentrations en polluants à un niveau inférieur aux valeurs limites. Pour ce faire, des prescriptions particulières applicables aux différentes sources d'émission (chaudières, usines, trafic routier, combustion du bois, solvants...) sont prises par arrêté préfectoral. [6]

- **REACH** : Le Dix-sept novembre 2005, le Parlement européen approuve en première lecture la directive Reach, pour « Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals », l'un des règlements les plus complexes jamais délivrés par l'Europe. Ce texte vise à remplacer une quarantaine de règlements existants et à les harmoniser. Son principe général est simple : désormais, ce sera aux industriels de fournir les preuves de l'absence de toxicité pour leurs produits, et non plus aux pouvoirs publics de prouver qu'ils sont nocifs. Dans cette optique, les industriels devront analyser les substances qu'ils fabriquent ou importent, exploiter ces données pour évaluer les risques liés à leur utilisation puis définir et recommander des mesures appropriées de gestion des risques.

Concrètement, Reach prévoit l'analyse et l'enregistrement, sur une période de onze ans, auprès d'une Agence européenne des produits chimiques basée à Helsinki, de 30000 substances produites ou importées dans l'Union et diffusées à plus d'une tonne par an. Le nombre de données à fournir sera proportionnel aux volumes des produits et aux risques liés à leur utilisation. Les substances produites à plus de 1 000 tonnes par an, ou celles suspectées d'être mutagènes, cancérigènes ou nocives pour la

reproduction, devront être enregistrées au cours des trois premières années après l'adoption définitive de Reach. Enfin et surtout, les produits jugés extrêmement préoccupants devront être remplacés rapidement, et si cela s'avère impossible, seront soumis à une autorisation limitée dans le temps. La procédure d'obtention d'une autorisation basée sur le principe de substitution, est schématisée sur la figure 1.3.

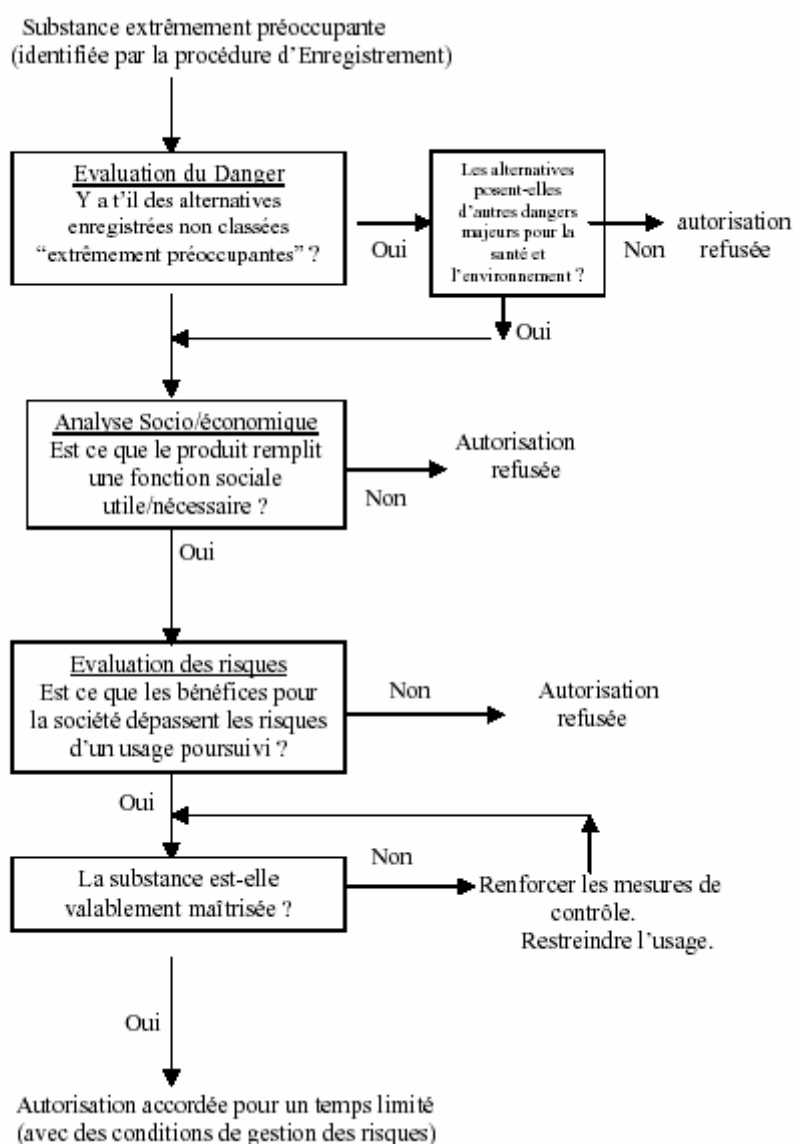


Figure 1.3 : Procédure d'aide à la décision pour obtenir une autorisation selon REACH.

Certaines entreprises mettent déjà en œuvre la substitution comme moyen d'élimination des substances dangereuses de leurs productions [7]. Il existe plusieurs raisons pour lesquelles ces entreprises recherchent des substituts plus sûrs. Ceci peut être le résultat

de moteurs réglementaires comme la récente “Directive sur la restriction des substances dangereuses”, d’une plus grande prise de conscience du public, d’une demande de la part des utilisateurs ou des clients, du souhait de se prémunir face aux questions de responsabilité, de développer un avantage compétitif, ou encore de se conformer à une éthique d’entreprise. Mais il existe également des barrières qui font que le développement et l’adoption de substituts plus sûrs ne progressent que très lentement, de façon désordonnée. Certains secteurs économiques y échappent totalement.

Pour toutes ces raisons, REACH doit intégrer le Principe de Substitution de telle sorte que *“la disponibilité d’une alternative plus sûre soit un critère suffisant pour refuser d’accorder une autorisation”*.

Cela signifie que le substitut doit être disponible sur le marché et cette notion implique un élément économique (c’est à dire, le coût raisonnable). Le substitut doit également être techniquement efficace et son utilisation convenir à l’application soumise.

Quelle démarche peut, dès lors être adoptée pour rechercher ce substitut répondant à la fois aux critères techniques, sanitaires, environnementaux et économiques ? La réponse à cette question est en grande partie développée dans le paragraphe suivant.

1.3. Démarche de substitution des solvants dangereux pour l’homme et l’environnement par des solvants non toxiques, inertes et biodégradables.

1.3.1 Problématique et état des connaissances sur la substitution des solvants

La définition de la substitution repose sur la notion d’élimination à la source. Elle s’énonce ainsi : la substitution est une méthode de prévention consistant à éliminer l’utilisation d’une substance dangereuse pour l’homme et l’environnement en la remplaçant par une substance moins dangereuse ou en modifiant le procédé qui la met en œuvre. Cette définition est vaste dans le sens où elle ne se limite pas au simple remplacement d’une substance par une autre. Elle prend également en considération la possibilité de changer une méthode de production en évitant l’utilisation de solvants.

Les principaux secteurs d'activité concernés par la recherche de nouveaux solvants sont ceux de la peinture, de l'imprimerie, du dégraissage et du nettoyage métallique et électronique, du décapage, des adhésifs et des polyesters stratifiés.

Quelques grandes tendances de substitution se dessinent: l'eau et les formulations aqueuses prennent une importance considérable que ce soit dans le cadre du nettoyage et du dégraissage industriel ou pour les revêtements, les adhésifs et même les décapants. Ces domaines font de plus en plus appel à l'action mécanique telle que la projection, l'abrasion ou les ultrasons. D'autres solvants d'origine naturelle ou issus de ressources renouvelables sont des candidats de substitution intéressants : les huiles végétales et leurs dérivés, les terpènes, l'eau, et le dioxyde de carbone.

Les procédés d'application des solvants évoluent également au profit d'autres méthodes privilégiant le confinement des solvants utilisés, les nouvelles technologies comme le dégraissage au plasma ou le CO₂ supercritique. La figure 1.4 rassemble l'ensemble des méthodes utilisées afin de diminuer les COV émis dans le secteur du nettoyage de surface. [8, 9].

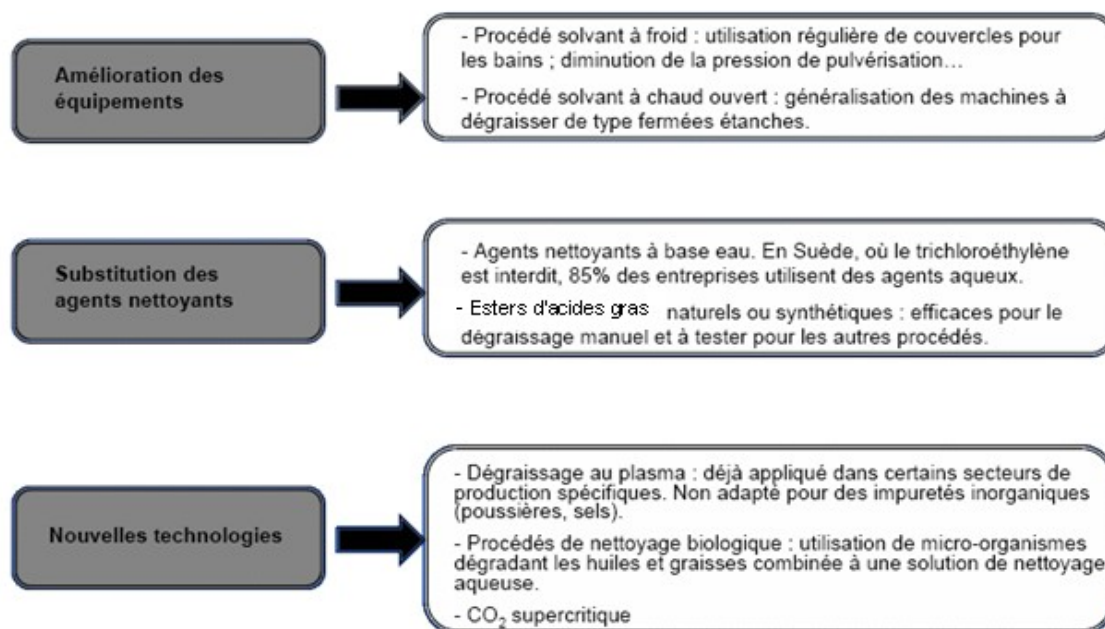


Figure 1.4 : Méthodes visant à réduire les émissions de COV pour le nettoyage de surfaces [8,9].

1.3.2 Analyse de la substitution

Les facteurs critiques qu'on doit considérer lorsque on veut procéder à une substitution sont : la faisabilité et l'efficacité techniques, les aspects sanitaires, la sécurité du travail, la protection de l'environnement, les facteurs économiques ainsi que les facteurs humains et organisationnels.

Des chercheurs scandinaves ont été les premiers en 1987 à intégrer l'ensemble de ces facteurs dans une approche de substitution. Cette démarche a été ensuite optimisée grâce aux travaux des services de santé publique au Danemark de Filskov et coll. [10, 11], et de la Health and Safety Executive britannique [12,13]. Elle peut se décomposer en 7 étapes décrites ci-après :

- Dans la première étape, il s'agit de formuler de façon très précise le problème à résoudre, énoncer les raisons pour lesquelles l'on veut éliminer une substance particulière et pourquoi cette substance est utilisée. Pour cela, il est nécessaire tout d'abord, de rassembler les informations en terme de dangers et d'effets potentiels observés sur la substance, puis d'analyser les besoins satisfaits. Ce dernier point, requiert une analyse très poussée des exigences. Par exemple, il ne suffit pas de dire qu'un solvant donné est utilisé pour nettoyer une pièce en cours de production, il faut aussi se poser la question de l'utilité de la propreté de cette pièce dans le processus de production.
- L'analyse des besoins (*le pourquoi*) conduit logiquement à identifier et élaborer une série d'options, c'est-à-dire de solutions permettant de répondre à ces besoins (*le comment*). Cette deuxième étape se lie logiquement à la première étape en vue de mettre au point des produits adaptés (analyse fonctionnelle). C'est une phase de proposition d'idées et de remise en question approfondie. La série d'options doit être la plus large possible, que ce soit des produits de remplacement ou bien des procédés de substitution. En plus des solutions suggérées par diverses sources documentaires, il est possible de faire appel à ce stade à des outils permettant de proposer des options techniquement viables.
- Au cours de la troisième étape, il s'agit d'évaluer les conséquences de l'implantation des différentes options,

- La quatrième étape consiste à comparer les options. A ce stade, il est important de rassembler les informations les plus complètes possibles sur les propriétés et les procédés envisagés, en termes de santé, de sécurité du travail, d'environnement, d'efficacité technique et de coûts sans oublier le contexte réglementaire.
- La solution originale est alors proposée dans la cinquième étape. Le choix d'une solution particulière parmi une série d'options va dépendre de la qualité et du caractère exhaustif des informations et des critères retenus à l'avance pour classer par ordre d'importance les divers facteurs cités.
- L'implantation (sixième étape) peut être effectuée de façon progressive suite à des essais et des projets pilotes. L'implication des employés dans l'entreprise est essentielle à la réussite de la substitution.
- L'évaluation du dispositif mis en place (dernière étape), doit porter sur l'ensemble des facteurs et s'assurer qu'une amélioration sensible soit obtenue pour les paramètres recherchés (santé au travail, environnement).

Le schéma suivant regroupe l'ensemble des 7 étapes décrites précédemment.

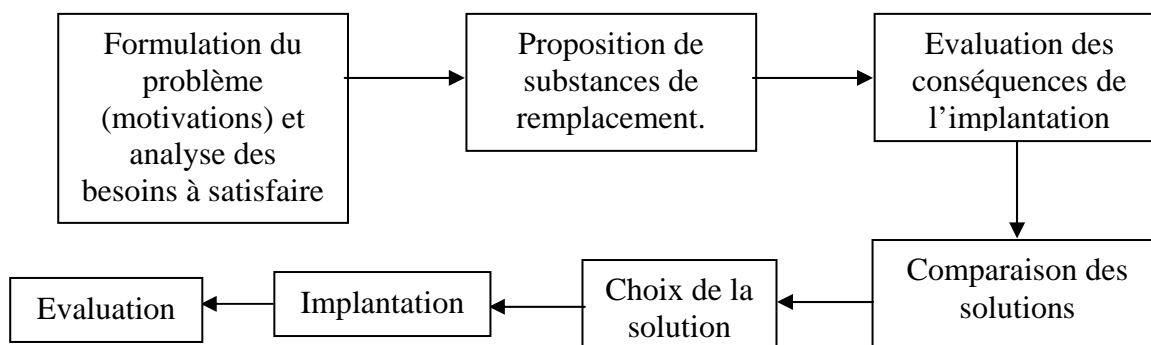


Figure 1.5 : Schéma des 7 étapes de la démarche de substitution proposée par Filskov et coll. et la Health and Safety Executive britannique.

Sørensen et Styhr Petersen de l'Université Technique du Danemark proposent une méthode axée sur le procédé de production [14-16]. La procédure implique d'abord d'établir, au niveau de l'entreprise, la liste des substances et produits utilisés, avec leurs nom commercial, leur composition, les fournisseurs, l'étiquetage, les précautions et dangers associés. Souvent l'établissement d'une telle liste permet déjà d'éliminer un certain nombre de produits inutiles ou faisant double emploi. Ensuite pour chaque substance ou produit, des

fiches de données détaillées de leurs caractéristiques physicochimiques et des effets à court et long terme sur la santé sont élaborées. Les procédés utilisés aussi décrits et analysés, permettent de mettre en évidence les différentes solutions de modifications possibles. A l'issue de la réalisation de ces deux documents (produits et procédés), le risque sur la santé et la sécurité des salariés est évalué. Il est jugé comme faible si les substances n'ont à priori pas d'effets à long terme sur la santé, si les niveaux d'exposition sont inférieurs à la valeur limite d'exposition et si aucun indice de maladie n'est détecté chez les utilisateurs. Dans le cas contraire, la substitution du produit, de l'ensemble produit-équipement ou bien du procédé complet doit être envisagée. D'après Sørensen et coll., cette procédure est particulièrement adaptée aux procédés complexes ou mal analysés en terme de santé et sécurité du fait de leur utilisation systématique. [15, 16].

Callahan et Green suggèrent une approche de la substitution issue de leur expérience dans l'aide aux entreprises manufacturières aux Etats-Unis, visant l'élimination ou la réduction de l'utilisation de solvants dans le nettoyage des pièces métalliques et autres matériaux [17]. La première étape de cette démarche consiste à bien définir le problème. Elle correspond assez à la première étape de Goldschmidt et coll. présentée précédemment. La deuxième étape réside dans la planification d'objectifs de nature qualitative (comme éliminer l'utilisation des substances appauvrissant la couche d'ozone) ou quantitative (comme réduire de 10% par année l'utilisation des solvants organiques). C'est également à ce stade que la direction de l'entreprise doit s'engager fermement dans la démarche de substitution des solvants et constituer une équipe de travail composée de représentants de tous les secteurs de l'entreprise susceptibles d'être impliqués dans le projet. Callahan et Green recommandent d'utiliser une série de feuilles de route élaborées par le United States Environmental Protection Agency (USEPA) pour établir le plan de travail [17, 18]. La troisième étape consiste à recueillir les informations sur le procédé impliquant le solvant à remplacer telles que: le schéma du procédé, les effets sur l'environnement (comme l'inventaire des émissions), les caractéristiques des matières premières et le déroulement de la production. Dans la quatrième étape, des solutions de remplacement sont proposées. Les auteurs suggèrent notamment de s'inspirer de la littérature technique, et de faire appel aux agences gouvernementales spécialisées en prévention de la pollution aux Etats-Unis, aux équipementiers spécialisés dans le nettoyage et dégraissage industriel ainsi qu'aux applicateurs. Dans l'étape suivante, les différentes solutions envisagées sont passées au crible

en vue de choisir celles qui seront mises à l'essai. Pour cette sélection, il y a trois manières de procéder: la première par une évaluation informelle applicable surtout dans les petites entreprises, la seconde en appliquant le système dit « acceptation/refus » qui fonctionne à partir d'une liste de questions soumises aux membres de l'équipe de travail. En dernier lieu, un système de pointage assigne des côtes aux différents critères classés par ordre d'importance. Dans la sixième étape des tests techniques sont effectués pour sélectionner la recommandation finale. Enfin, la septième étape consiste à implanter la solution choisie alors que la huitième et dernière étape sera l'occasion d'évaluer l'efficacité et le bien-fondé de la solution mise en œuvre.

Le schéma représentant les étapes de cette méthode de substitution est décrit ci-dessous.

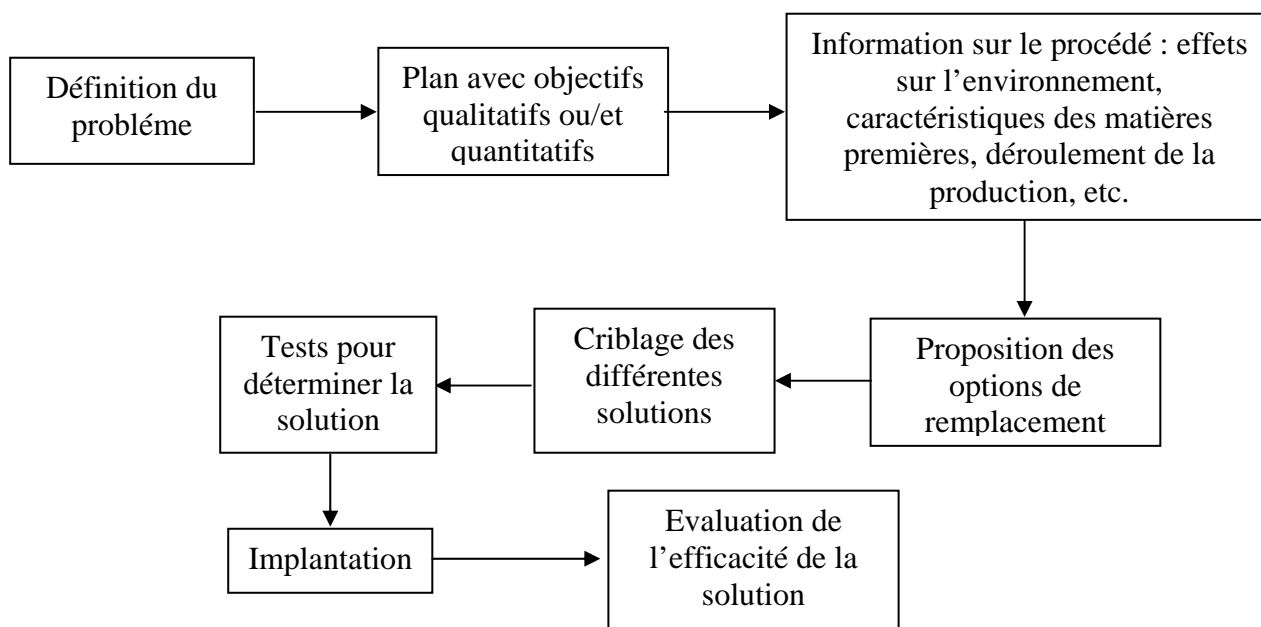


Figure 1.6 : Schéma de la méthode de substitution proposée par Callahan et Green.

Pour accompagner une démarche de substitution, notons qu'il existe des ressources informatiques (outils, sources d'informations...)

En effet, certains organismes gouvernementaux ont élaboré des banques de données dont certaines se rapportent à la substitution de produits toxiques (OHS solutions[‡]). Des fabricants de solvants ont développé des logiciels, notamment BPSolve [19], pour aider leurs clients à élaborer des mélanges de solvants techniquement aussi performants que les solvants à remplacer pour des raisons environnementales. L'institut danois de la santé au travail a mis

[‡] <http://www.nohsc.gov.au/ohsinformation/databases/ohssolutions/hierarchy.htm>

au point le logiciel SUBTEC qui permet de comparer les mélanges de solvants entre eux à des fins de substitution, en tenant compte des valeurs limites d'exposition dans le milieu de travail et dans l'environnement [20]. Les logiciels SAGE[§] et CAGE^{**}, développés par le Research Triangle Institute (Research Triangle Park, NC), sont des outils pour aider l'utilisateur à trouver des substituts dans les domaines des solvants de nettoyage et des peintures [21, 22]. Le logiciel PARIS^{††}, développé par l'agence USEPA, permet de proposer des mélanges de solvants qui tiennent compte des propriétés toxiques des produits de remplacement [23].

L'USEPA possède maintenant un site Web^{‡‡} consacré aux ressources informatiques relatives à la substitution de solvants. Par ailleurs, les groupes de discussion accessibles par Internet et spécialisés en hygiène industrielle se multiplient [24] de sorte qu'il devient de plus en plus aisé de demander un avis à la « communauté » internationale des professionnels concernés par les différentes problématiques liés à la substitution de solvants [25].

Abordons maintenant toutes les difficultés rencontrées dans les démarches de substitution mises en œuvre.

1.3.3 Difficultés face à la substitution.

L'élimination d'une substance dangereuse ne signifie pas nécessairement la suppression de tout danger. En effet, à un nouveau procédé ou à une nouvelle substance sont généralement associés de nouveaux risques ; c'est dans la comparaison des situations, avant et après substitution, que réside la principale difficulté de la démarche. Cette comparaison doit s'effectuer à priori, lors du processus de sélection d'alternatives possibles, comme a posteriori, suite à l'implantation de la solution sélectionnée.

Tous les auteurs admettent que la comparaison, au premier abord, des risques peut être un exercice complexe. Selon Bradley et coll. des compromis sont inévitables dans la recherche de la meilleure combinaison [26]. Russell indique également la nécessité de faire des choix et insiste sur l'utilité de bien connaître les cas qui ont réussi par ailleurs [27].

[§] Solvent Alternatives Guide : <http://clean.rti.org/>

^{**} Coating Alternatives Guide : <http://cage.rti.org/>

^{††} Program for Assisting the Replacement of Industrial Solvents : <http://www.tds-tds.com/parfact.htm>

^{‡‡} <http://es.epa.gov/issds/>

Sørensen et Styhr Petersen soulignent que les substances dans la situation finale doivent non seulement être moins dangereuses que dans la situation initiale, mais que cette différence doit être la plus grande possible. Ils indiquent que la priorité est à donner à l'élimination des substances avec des effets toxiques à long terme, et des substances dont on méconnaît les effets [14-17].

Laden et Gray exposent les critiques apportées, principalement par l'industrie, à cette démarche. Ils soulèvent eux aussi le problème de la toxicité de nouvelles substances de substitution, insuffisamment testées, dont les effets toxiques ne sont découverts qu'après usage [28]. Cela a été le cas de certains éthers de glycol, introduits notamment dans de nombreuses formulations aqueuses, dont la reprotoxicité s'avère aujourd'hui un problème majeur. Il en est de même pour le limonène qui présente des problèmes d'odeur et d'allergie cutanée. Une évaluation plus complète des effets toxiques de la N-méthylpyrrolidone (NMP) a donné lieu à une proposition de nouvelle classification par l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) pour la France [29]. Cette proposition a été discutée par le groupe de travail classification / étiquetage où sont représentés les différents Etats membres de l'Union européenne. Le groupe a recommandé le classement suivant :

- Xi, R36/37/38 (irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau)
- Toxique pour la reproduction catégorie 2 : R61 (risque pendant la grossesse, effets néfastes sur l'enfant).

Wolf et coll. se sont spécialement intéressés au cas des solvants halogénés, et notamment des composés chlorés et de leurs substituts potentiels dans les opérations de nettoyage. La difficulté réside dans les choix à faire. Par exemple faut-il préférer un solvant qui provoque des cancers hépatiques chez la souris plutôt qu'un autre qui contribue à la pollution photochimique ? Même au niveau technique (sans compter les dimensions santé et environnement, coûts et réglementation), les compromis sont parfois complexes. Selon de nombreux auteurs, des compromis sont nécessaires conduisant à échanger un danger contre un autre et à devoir investir dans de nouvelles mesures de prévention [30-34].

Il se peut également que, pour des raisons environnementales, les entreprises choisissent d'utiliser des solvants toxiques ou allergisants comme le solvant Stoddard (white spirit) en remplacement du 1,1,1-trichloroéthane très inflammable, des acrylates utilisés dans des liants photodurcissables ou des résines époxy utilisées dans les peintures en poudre. De

même, l'utilisation de procédés à base d'eau plutôt qu'avec des solvants organiques entraîne un déplacement de la pollution en direction de l'égout lequel reste relativement peu contrôlé [32-35].

Les exemples présentés ci-dessus illustrent des difficultés du choix de la substance ou du procédé. Cependant, ces problèmes de sélection ne sont pas insurmontables dans la mesure où les risques sont connus et que les précautions adéquates peuvent être prises. Ceci renforce la notion d'exigence en ce qui concerne les tests toxicologiques que doivent subir les nouvelles substances avant d'être introduites dans le milieu du travail ou dans l'environnement. De même, pour une bonne appréciation de l'ensemble des impacts de la substitution, il ne faut pas se contenter de données approximatives et limitées à un seul milieu (travail ou environnement en général). Les approches et outils présentés dans ce paragraphe, bien qu'imparfaits, peuvent servir de guide à la décision. Il n'en demeure pas moins que les compromis effectués doivent être bien justifiés (à partir de divers documents), et bien explicités et gérés dans les règles de l'art de la prévention [36].

C'est ainsi que les demandes de substitution ont permis le développement de nouveaux solvants et /ou de procédés associés. Nous nous intéresserons plus précisément au domaine du nettoyage industriel correspondant à l'application de notre étude.

1.4. Nouveaux procédés et solvants dans le secteur du nettoyage

1.4.1 Définition du nettoyage

Le nettoyage est le résultat d'une action chimique et d'une action mécanique. On peut classer le nettoyage en deux catégories : le nettoyage en phase aqueuse et le nettoyage en milieu solvant organique. Dans la première catégorie, le procédé utilise la propriété de tensio-activité d'un produit de lavage pour favoriser le déplacement de la salissure. Dans la seconde, le procédé utilise le pouvoir solvant du produit de lavage pour dissoudre les huiles, les graisses et autres salissures organiques et inorganiques. Les solvants de nettoyage sont utilisés pour une vaste gamme d'applications dans de nombreuses installations industrielles, commerciales et publiques. On peut distinguer trois types d'activités de nettoyage : le nettoyage de pièces, le nettoyage de matériel et le nettoyage de sols.

- Le nettoyage de pièces

Le nettoyage de pièces (également appelé dégraissage) fait appel à l'utilisation d'un solvant pour éliminer les résidus, comme les huiles, les graisses et autres contaminants insolubles dans l'eau, avant la mise en œuvre de procédés comme la peinture, le placage, la réparation, l'inspection, l'assemblage, le conditionnement, etc. Les opérations de nettoyage de pièces constituent l'un des domaines les plus importants de l'utilisation de solvant dans ce secteur et sont concentrées dans les activités qui produisent ou utilisent des pièces métalliques.

Ils existent deux grandes méthodes de nettoyage de pièces : le nettoyage avec solvant à froid et le dégraissage à la vapeur.

- Le nettoyage avec solvant à froid fait appel à des méthodes d'immersion mettant en œuvre un solvant en dessous de son point d'ébullition; il est généralement effectué à l'aide d'un réservoir de solvant et d'accessoires pour la pulvérisation ou le rinçage. Le secteur automobile (réparation des voitures) est un utilisateur majeur du nettoyage avec solvant à froid.
- Le dégraissage à la vapeur utilise l'évaporation et la condensation de solvants chauds et inflammables pour nettoyer rapidement les pièces. Les dégraisseurs à la vapeur peuvent être chargés par lots ou en continu et sont généralement employés pour le nettoyage des petites pièces.

- Le nettoyage d'équipement

Le nettoyage de matériel est pratiqué principalement dans les secteurs industriels pour maintenir propre et sécuriser les équipements de traitement ou de transformation (machinerie, l'équipement mécanique et électrique, système de stockage, tuyauterie, dispositifs accessoires, et systèmes d'application de revêtements). Les méthodes de nettoyage utilisées sont celles décrites pour le nettoyage de pièces. Le nettoyage de matériel est courant dans le secteur industriel tertiaire, comme le montage et la réparation des carrosseries d'automobiles.

- Le nettoyage de sols

Le nettoyage de surfaces ou de sols emploie des solvants à des fins esthétiques, sanitaires ou de sécurité du personnel. Les activités de nettoyage de surface sont largement répandues dans tous les établissements industriels, commerciaux et publics. La plupart des agents de nettoyage sont des produits formulés.

Ces opérations génèrent des émissions des composés organiques volatils (COV) dans l'atmosphère par évaporation des solvants.

En situation de réduction des émissions de COV (§ 1.2), les systèmes de nettoyage évoluent (nettoyage aqueux avec confinement et captage des solvants) et de nouveaux solvants sont développés. Cette partie va être développée dans le paragraphe suivant.

1.4.1.1 Le CO₂ supercritique

Le CO₂ présente un point critique à 73 bars et 31 °C. Au-dessus de ces valeurs de pression et de température, il se trouve dans un état dit supercritique monophasé, intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux. Le CO₂ supercritique constitue une technologie alternative innovante et propre aux procédés utilisés actuellement pour le nettoyage de pièces métalliques ou composites. Contrairement aux techniques qui utilisent des solvants ou des produits lessiviels, le CO₂ supercritique ne génère pas d'effluents à traiter, et le coût d'utilisation reste faible. Il présente les avantages d'être non toxique, naturel, gazeux aux conditions atmosphériques et d'avoir des coordonnées critiques peu élevées qui permettent de travailler à des températures opératoires modérées. Ces propriétés en font un fluide idéal pour les applications agroalimentaires et pharmaceutiques. Employé comme solvant ou non-solvant, le CO₂ supercritique permet d'atteindre des taux de sursaturations très élevés dans des conditions homogènes. Après décompression du CO₂ supercritique, on peut récupérer des poudres fines sans étape de séchage supplémentaire. [37]

Dans cet état, les propriétés particulières et ajustables du CO₂ rendent ce dernier adapté au nettoyage et au dégraissage de pièces. Les performances de l'équipement mis au point permettent d'augmenter la pression et la température, selon l'importance de la

contamination. Philipp Widmer et Carlo Devittori ont exploité ces propriétés et mis au point le procédé eCO₂. En l'associant à d'autres méthodes physiques, ce procédé devient un produit de nettoyage écologique pour les matériaux les plus divers. [38]

Le procédé de nettoyage impliquant le CO₂ supercritique présente de nombreux avantages, comparé aux équipements mettant en œuvre des solvants chlorés [39] :

- Sécurité d'utilisation (absence de point éclair du produit),
- Faibles rejets,
- Coûts d'exploitation faibles,
- Absence de risque de corrosion grâce à l'inertie chimique du CO₂,
- Haute qualité de propreté (proche du nettoyage de précision [1 µg/cm²]),
- Pas de traces résiduelles de solvant sur les pièces nettoyées,
- Suppression des charges de rinçage et de séchage,
- Recyclage quasi total du CO₂,
- Innocuité pour la santé des opérateurs.

1.4.1.2 Bombardement de billes de glace ou de pastilles de gaz carbonique congelées

On applique un bombardement de billes de glace ou de pastilles de gaz carbonique congelées dans le cas de nettoyages fins et difficiles de pièces unitaires. Le nettoyage s'effectue par la conjonction de 3 effets complémentaires (figure 1.7) :

- un effet mécanique
- un choc thermique (- 78°C dans le cas du CO₂) qui fragilise les salissures à l'impact
- un effet de souffle par sublimation du CO₂ (transformation du CO₂ de l'état solide à l'état gazeux), multipliant alors 700 fois son volume.

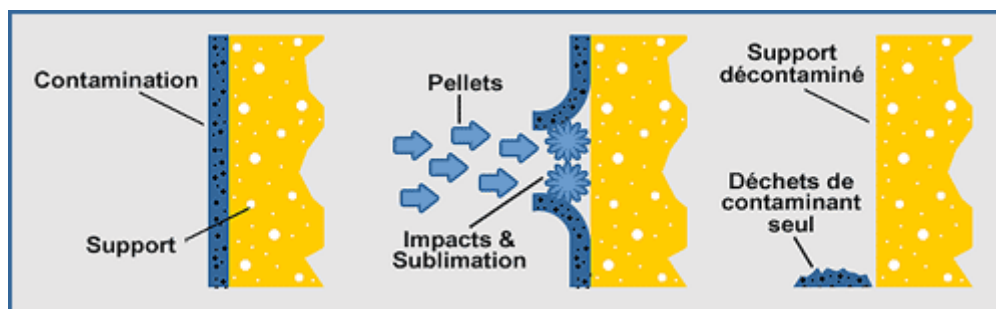


Figure 1.7 Schéma de l'action du bombardement de pastilles de glace carbonique congelées.

Ce procédé est propre à condition que l'eau, issue de la fonte des billes de glace, soit ensuite épurée par filtration ou centrifugation, afin de récupérer les déchets. Dans le cas du nettoyage de surface avec des pastilles de gaz carbonique congelé, le résidu gazeux, issu de la sublimation du gaz, doit être filtré. Cette méthode ne nécessite aucun séchage et ne laisse pas de traces de solvants sur les pièces.

Le système de nettoyage par projection de billes de glace ou de pastilles de gaz carbonique congelé, s'avère être une solution de remplacement pour la substitution des composés chlorofluorocarbonés, produits organiques volatils. Les domaines d'application sont : le nettoyage délicat de pièces mécaniques pour l'aéronautique, pour les machines de conditionnement de denrées alimentaires, pour des moteurs dans l'industrie automobile, pour les réacteurs chimiques, etc.

1.4.1.3 Bain lessiviel agité par ultrasons

Le nettoyage par ultrasons présente de nombreux avantages par rapport aux procédés conventionnels. D'abord, la taille microscopique des bulles de cavitation permet le nettoyage de pièces aux surfaces irrégulières et complexes (trous, usinage,...) sans traces de brossage. Ensuite, l'action des ondes ultrasonores est généralement plus rapide que les procédés classiques (avec ou sans assistance chimique selon les résidus à éliminer). L'énergie développée par la cavitation ultrasonore, c'est-à-dire l'implosion de bulles microscopiques dans un liquide [40], est à l'origine de plusieurs effets combinés:

-
-
- le développement de forces près de la surface à nettoyer induisant l'apparition de violents microjets liquides orientés vers la surface à nettoyer (figure 1.8),
 - le nettoyage dans les pores et les crevasses de la surface,
 - la dispersion des contaminants dans le fluide sous l'influence de mouvements turbulents provoqués par le champ ultrasonore.

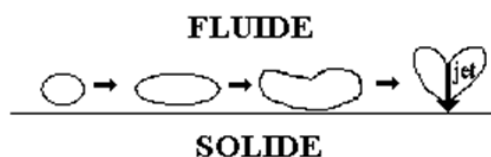


Figure 1.8 : Evolution d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface solide, sous l'effet des ultrasons.

Enfin, le contrôle électronique de l'appareil à ultrasons et son automatisation permettent d'assurer sa stabilité et la reproductibilité de son action dans le temps.

Dans la plupart des applications, l'utilisation des ondes ultrasonores ne met pas en œuvre de solvant organique mais un produit lessiviel.

En revanche, ce type de nettoyage engendre des rejets d'eaux usées qu'il faut épurer. On peut traiter ce mélange d'eau, de détergent et d'huile par ultrafiltration. L'ultrafiltration permet de réutiliser une partie de la lessive et de récupérer des huiles plus concentrées et donc plus faciles à retraiter.

En ce qui concerne les applications, cette technique est mieux adaptée qu'un nettoyage par solvant organique pour enlever les salissures inorganiques ou les résidus de polissage. Cependant, la tension superficielle de l'eau, étant beaucoup plus élevée que celle des solvants organiques, le séchage après nettoyage est plus difficile. En général, si le procédé qui succède au nettoyage ne tolère pas d'eau, une étape supplémentaire de séchage est mise en place pour enlever l'eau résiduelle.

1.4.1.4 Traitement par plasma

Le plasma, est un gaz partiellement ionisé, dans lequel on trouve en plus des molécules de gaz neutres et des fragments de celles-ci, des électrons libres et des cations, qui rendent le gaz conducteur. Il s'y ajoute un grand nombre de molécules excitées qui retombent dans leur état initial en émettant un rayonnement électromagnétique.

On distingue deux types de plasma : "le plasma froid" (non thermique) et "le plasma chaud" (thermique).

Un **plasma thermique** est un milieu ionisé dans lequel les électrons et les ions ont la même température, environ 10 000 K, ce qui augmente le nombre de collisions entre les particules (neutres, excitées, non excitées, ionisées) et favorise ainsi la transmission de l'énergie. Il en résulte un plasma qui se trouve dans un équilibre thermodynamique, autrement dit, toutes les particules ont pratiquement la même quantité d'énergie, d'où l'appellation "chaud", ce processus s'effectue à pression atmosphérique.

Par contre, des **plasmas non thermiques** apparaissent à des pressions réduites (environ $1-10^{-4}$ Pa). Dans ces conditions, seuls les électrons atteignent 10 000 K et les ions restent à la température ambiante, on dit qu'ils sont "froids". Macroscopiquement, le système est à température ambiante. Ces électrons générant un rayonnement de haute énergie sont capables d'initier des réactions chimiques à proximité des surfaces, ce qui peut même inclure la modification des structures les plus stables. En même temps, aucun effet thermique ne se produit à la surface, car la température macroscopique est celle de la température ambiante.

Le mode d'action du plasma est le suivant: il exerce un nettoyage en volatilisant les polluants organiques de surface par une "combustion froide" contrôlée. Concrètement, on expose la surface à dépolluer sous un plasma « froid » (d'oxygène par exemple) dans lequel la substance organique à enlever se combine avec l'oxygène d'une façon comparable à celle d'une combustion. Cette technique ne s'applique qu'à des fines couches de salissure (huile, par exemple). Si la contamination du matériau est épaisse, d'autres moyens (mécanique, air comprimé, épurateurs à basse d'eau) sont utilisés au préalable. Le nettoyage par ce technique s'effectue que sur des surfaces résistantes à l'oxydation.

Le traitement au plasma a deux avantages. Il réduit la consommation de produits de nettoyage et permet un traitement délicat de la pièce à traiter.

En outre, ce procédé est capable d'enlever des substances chimiquement stables et d'une grande adhésivité, et ceci sur pratiquement toutes les géométries des pièces à traiter. Enfin, il permet de combiner le nettoyage et l'activation de surface sans rendre le procédé plus onéreux.

1.4.1.5 Traitement à l'aide d'un laser

Le nettoyage par laser est basé sur une réaction photomécanique entre un laser de forte puissance instantanée et une couche polluante (graisse, huiles, oxydes, peintures, vernis, résidus de cuisson ...). L'impulsion lumineuse transforme les premiers microns de la couche à éliminer en plasma fortement comprimé. La détente de ce plasma engendre une onde de choc qui éjecte les polluants sous forme de fines particules. Ces particules sont alors captées par un système d'aspiration. La surface du support est préservée de toute détérioration car la densité de l'énergie utilisée reste inférieure à son seuil de dommage.

Ce traitement est capable d'agir sur différents types de salissures. Le laser décolle les saletés, y compris les oxydes, en provoquant des microondes de chocs, même dans les endroits inaccessibles, sans altérer le métal. Contrairement au nettoyage par trempage dans des bains de solvants, lessives, bases et acides, la quantité de déchets à traiter est réduite et se limite strictement à une poudre qui sera ensuite aspirée et recueillie par des filtres adaptés. La désoxydation et le décapage par laser sont donc des opérations propres.

La technique du laser est appliquée essentiellement dans l'élimination de peintures usagées sur les avions. Hormis l'aéronautique, cette application reste limitée au traitement d'objets complexes de forte valeur ou à la décontamination nucléaire puisque elle reste très coûteuse.

1.4.1.6 Biodégradation

La technique de biodégradation utilise la décomposition ou la dégradation de matières organiques par des micro-organismes. Trois étapes entrent en jeu dans le processus de biodégradation :

1. La biofragmentation dans laquelle les micro-organismes fragmentent par voie enzymatique les matériaux en composés de plus faibles masses moléculaires.
2. La bio-assimilation dans laquelle ces fragments sont incorporés dans les voies métaboliques des micro-organismes pour être digérés.
3. Enfin, la minéralisation où les éléments initialement présents sont convertis en eau, dioxyde de carbone et en nouvelle biomasse.

La biodégradation en milieu aqueux est un procédé utilisé pour l'élimination de polluants huileux (hydrocarbures aliphatiques et parafiniques, hydrocarbures aromatiques, huiles partiellement chlorées, huiles végétales et graisses animales). Ce type de procédé fonctionne à faible température, favorisant des économies d'énergie. Le nettoyant aqueux est régénéré en continu.

1.4.1.7 Les solvants organiques de substitution

Un autre moyen de substitution de solvants à risque dans un procédé consiste à les remplacer directement par des solvants moins dangereux [41,42]. C'est pourquoi, plusieurs «nouveaux» solvants sont apparus sur le marché au cours de la dernière décennie. [43]

D'abord, une nouvelle génération de solvants à base de *polyméthylsiloxane*, très volatils, à faible impact sur l'environnement a été développée par Dow Corning. Cette famille de solvants a un comportement chimique proche de celui de l'éther sans être inflammable. Il est miscible avec un grand nombre de solvants organiques et ne laisse aucune trace après évaporation. Ce produit trouve ces principales applications dans des formulations pharmaceutiques, ou comme solvant de dilution pour les adhésifs ou bien comme agent de nettoyage dans le secteur biomédical. (Annexe 1)

Aussi, le *3-Méthoxy-3-méthylbutan-1-ol* (MMB), très faiblement toxique, biodégradable, sans effet sur la couche d'ozone, est doté d'un excellent pouvoir solvant. Le MMB peut être considéré comme un solvant écologique. Ce solvant remplace principalement les éthers d'éthylène glycol, et notamment les monoéthyl et monométhyl éthers concernés par

de possibles effets tératogènes. Le MMB a une large gamme d'applications : il peut être employé comme solvant pour peinture au même titre que dégraissant pour l'industrie électronique. (Annexe 1)

Enfin, de nombreuses études de substitution de solvant ont abouti à l'utilisation de solvants d'origine naturelle tels que :

- *l'éthanol*, et l'huile de fusel, issus de la fermentation de plantes telles que le blé, le maïs ou la betterave, ont une origine renouvelable. L'huile de fusel est un produit secondaire obtenu en pied de colonne de distillation lors de la purification de l'éthanol. Il s'agit d'un mélange d'alcools à chaînes courtes (C_2 à C_6) alcool isoamylique, éthanol, isobutanol, isopropanol et propanol [44]

- les *dérivés terpéniques*, composants principaux des huiles essentielles, sont issus de différents variétés de plantes (figure 1.9)

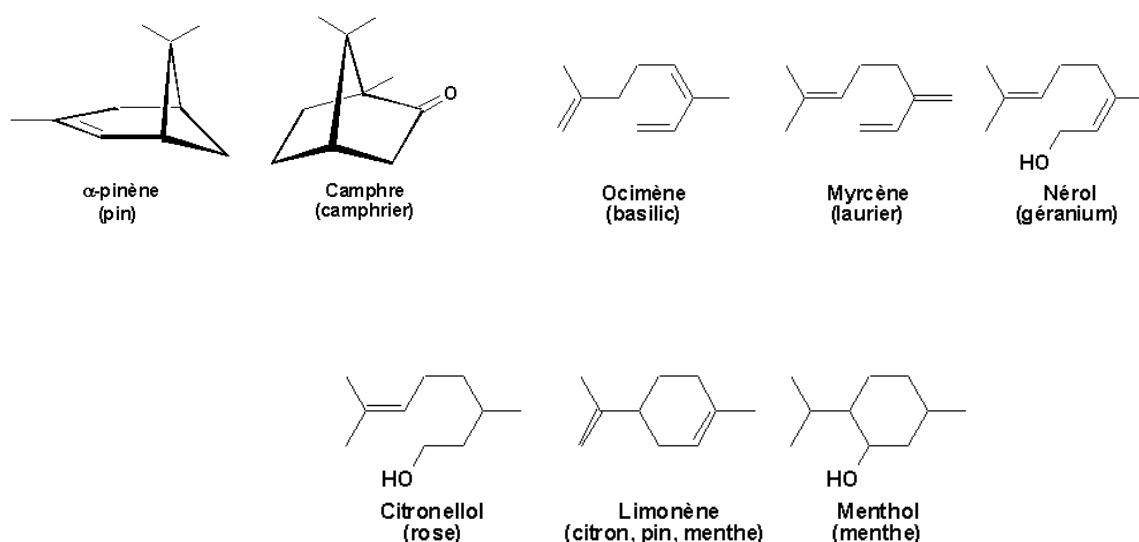


Figure 1.9 Principaux dérivés terpéniques de différentes plantes.

Les terpènes sont utilisés essentiellement comme des agents dégraissants dont l'usage se répand de plus en plus. Ce sont de très bons solvants pour les graisses lourdes, les salissures huileuses et les huiles carbonisées. Le nettoyage avec des dérivés terpéniques est effectué soit par immersion, ou bien par aspersion ou encore par frottements manuels. Le recours aux ultrasons rehausse leur pouvoir nettoyant. Dans le cas où les terpènes sont

formulés dans l'eau, il est recommandé de rincer les pièces à l'eau tiède après le nettoyage [44, 45]. Cependant, les terpènes présentent des inconvénients:

- Certains d'entre eux sont classés COV [47, 48].
- Certains ayant une faible tension de vapeur nécessitent un temps de séchage prolongé [46].
- Des autres, peu solubles dans l'eau, rendent le rinçage problématique [49].
- En fin, les mélanges à base de d-limonène remplaçant le 1,1,1-trichloroéthane, en particulier pour des opérations de dégraissage à froid, peuvent être considérés comme irritants pour les muqueuses et toxiques pour l'environnement [49,50].

Malgré son fort pouvoir solvant et sa capacité à sécher rapidement, les teneurs en d-limonène sont limitées dans les formulations du fait de sa classification dans les produits nocifs et toxiques pour l'environnement [49,50].

- Des **esters**, famille de solvants oxygénés que l'on peut classer en quatre catégories : les acétates, les esters d'acides dicarboxyliques (DBE), les lactates, les esters d'huile végétale.

+ Les **acétates** sont les esters les plus utilisés comme solvants. Ils sont souvent mélangés à d'autres solvants, par exemple, dans les peintures et laques pour l'industrie du bois, dans les encres d'imprimerie ou dans les produits anticorrosifs. [43]

Les acétates résultent de la réaction d'un alcool avec de l'acide acétique pour donner une molécule de forme $\text{CH}_3\text{-CO-O-R}$. On peut trouver : l'acétate de méthyle ($\text{R} = \text{CH}_3$), l'acétate d'éthyle ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$), les acétates de n-propyle et d'isopropyle ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$) et les acétates de n-butyle et d'isobutyle ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$).

+ Les **esters d'acides dicarboxyliques** (connus aussi sous le nom de Dibasic Esters ou DBE) sont utilisés, notamment, en formulation de peintures ou d'encres d'imprimerie, et dans des préparations décapantes ou de nettoyage [43].

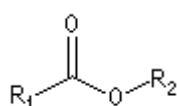
Le DBE (Dibasic Ester) ou RHODIASOLVTM est un mélange purifié de diesters méthyliques d'acides glutarique, succinique et adipique. Ce mélange a une pression de vapeur de 0.2 à 0.4 mmHg, un point éclair de 102°C et une température d'inflammation de 360°C. Il est proposé comme une alternative aux solvants

traditionnels pour réduire les émissions de COV rejetés dans l'atmosphère. Son pouvoir de miscibilité avec un grand nombre de solvants organiques et sa biodégradabilité le rendent très intéressant.

+ Le **lactate d'éthyle**, $(\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5)$ est un ester hydroxylé liquide, peu volatil, combustible, soluble dans de l'eau et les solvants organiques, Il est fabriqué principalement sous la forme chirale S à partir de l'acide lactique, lui-même obtenu de sources naturelles comme l'amidon de maïs. En plus d'une utilisation comme additif alimentaire, le lactate d'éthyle trouve un usage accru, souvent sous forme de mélange avec d'autres solvants, dans le décapage de pièces peintes, le nettoyage de presses d'imprimerie, la fabrication de semi-conducteurs, ainsi que le dégraissage de pièces métalliques.

+ Les **esters d'huile végétale**. Même si les huiles végétales présentent l'avantage d'être biodégradables et de provenir de matières premières renouvelables, en général, elles ne sont pas utilisées en l'état car elles sont trop visqueuses. Elles subissent donc une transestérification en vue de l'application solvant.

Les esters organiques sont caractérisés par la présence d'un groupement carboxyle au sein d'une chaîne d'atomes de carbone et d'hydrogène plus ou moins longue et complexe.



R_1 et R_2 sont des groupes alkyles ou alkényles dans les esters dérivés d'huile végétale.

Dans un ester méthylique, $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ et R_2 est une chaîne hydrocarbonée. Le nom de la molécule dépend de la longueur et du degré d'insaturation de R_2 .

Les esters méthyliques d'acide gras ont une structure chimique constituée d'une longue chaîne hydrocarbonée (qui contient couramment de 8 à 20 atomes de carbone) associé à une fonction ester ($-\text{COOCH}_3$). La chaîne hydrocarbonée peut être saturée ou insaturée, et le groupe ester peut être ramifié ou linéaire.

Les noms des esters dérivés des huiles végétales sont regroupés dans le tableau 1.4.

Nombre d'atomes de carbone	Nombre de doubles liaisons	Appellations communes	Dénominations chimiques	Formules simplifiées
4	0	Butyrique	Butanoïque	4:0
6	0	Caproïque	Hexanoïque	6:0
8	0	Caprylique	Octanoïque	8:0
10	0	Caprique	Décanoïque	10:0
12	0	Laurique	Dodécanoïque	12:0
14	0	Myristique	Tétradécanoïque	14:0
16	0	Palmitique	Hexadécanoïque	16:0
16	1	Palmitoléique	9-hexadécénoïque	16:1 (n-7)
18	0	Stéarique	Octadécanoïque	18:0
18	1	Oléique	9-octadécénoïque	18:1 (n-9)
18	2	Linoléique	9,12-octadécadiénoïque	18:2 (n-6)
18	3	γ -linolénique	6,9,12-octadécatriénoïque	18:3 (n-6)
18	3	α -linolénique	9,12,15-octadécatriénoïque	18:3 (n-3)
20	0	Arachidique	Eicosanoïque	20:0
20	1	Gadoléique	11-éicosénoïque	20:1 (n-9)
20	3	Dihomo- γ -linolénique	8,11,14-éicosatriénoïque	20:3 (n-6)
20	3		5,8,11-éicosatriénoïque	20:3 (n-9)
20	4	Arachidonique	5,8,11,14-éicosatétraénoïque	20:4 (n-6)
20	5	EPA	5,8,11,14,17-éicosapentaénoïque	20:5 (n-3)
22	0	Béhénique	Docosanoïque	22:0
22	1	Erucique	13-docosénoïque	22:1 (n-9)
22	4		7,10,13,16-docosatétraénoïque	22:4 (n-6)
22	5		4,7,10,13,16-docosapentaénoïque	22:5 (n-6)
22	5		7,10,13,16,19-docosapentaénoïque	22:5 (n-3)
22	6	DHA	4,7,10,13,16,19-docosahexaénoïque	22:6 (n-3)
24	0	Lignocérique	Tétracosanoïque	24:0
24	1	Nervonique	15-tétracosénoïque	24:1 (n-9)

Tableau 1.4 : Noms scientifiques et usuels des esters méthyliques d'huile végétale.

Les esters méthyliques issus de l'huile de colza, de tournesol, de soja, ou de coprah ainsi obtenus ont un pouvoir solvant comparable à celui des produits issus du pétrole. Ils ne contiennent pas de composés organiques volatils (COV) dont les émissions dans l'atmosphère nuisent à l'environnement. En étant non irritants, non cancérigènes et ininflammables, ces solvants ne représentent pas de dangers pour les utilisateurs [51]. Les applications potentielles de ces produits ont été étudiées dans le programme VOFAPro « Vegetable oils and their fatty acid esters as substitutes for organic solvents in industrial processes » qui a été financé par l'Union Européenne. Ces produits se sont révélés être des solvants de nettoyage des encres sur des surfaces métalliques, etc. [52].

A échelle industrielle, on peut donner des exemples d'utilisation des esters méthyliques d'huile végétale en tant que solvants. En mars 2000, le naufrage de l'Erika sur les côtes du Morbihan a fortuitement ouvert une nouvelle application aux esters méthyliques d'huile végétale (EMHV). Grâce à leur pouvoir solvant, ces molécules ont d'abord été utilisées pour nettoyer les plages, puis pour fluidifier le pétrole prisonnier de l'épave avant

son pompage. Les tests menés auparavant avaient démontré leur efficacité et leur innocuité pour l'environnement.

Chacun de ces solvants est adapté à un type d'application particulier.

Les connaissances actuelles ne permettent pas de satisfaire l'ensemble des cahiers de charges concernant le nettoyage de surface, d'où la nécessité d'études complémentaires pour développer de nouvelles formulations de molécules associées à de nouvelles technologies.

1.5 Les esters d'huiles végétales

Parmi les solvants de substitution décrits dans la littérature, nous nous sommes intéressés plus précisément aux esters d'huiles végétales. Plusieurs raisons sont à l'origine de ce choix :

- Ils sont dérivés de matières premières renouvelables disponibles (tournesol, colza, coprah, soja)
- Ils offrent une large gamme de molécules en fonction de l'origine de l'huile
- Ils répondent aux principes de la chimie verte [53-57] et en particulier, à ceux énoncés ci-dessous:
 - Conception de produits chimiques plus sûrs : efficaces et moins toxiques,
 - Utilisation de matières premières renouvelables au lieu de matières fossiles,
 - Conception des substances en intégrant leur mode de dégradation finale,
 - Développement d'une chimie sécuritaire pour prévenir les accidents, les explosions, les incendies et les rejets.
- Ils ne sont pas toxiques ni inflammables ni irritants ni explosifs.

-
-
- Leur biodégradabilité est plus élevée que celle de solvants d'origine pétrochimique.
 - Ils ne sont pas considérés comme COV. En effet, leur température d'ébullition est largement supérieure à celle de l'acétone ou du perchloroéthylène.
 - Ils sont économiquement viables.
 - Enfin, il est possible d'ajuster leurs propriétés physiques et chimiques (viscosité, point de fusion, masse volumique, polarité) en fonction de la longueur ou du degré d'insaturation de la chaîne carbonée, ou du groupement ester.

1.5.1 Disponibilité des esters d'huile végétale

1.5.1.1 Les huiles végétales

La production mondiale des huiles végétales à utilisation nutritionnelle et alimentaire a augmenté considérablement au cours des 10 dernières années. L'Union Européenne est le plus grand consommateur mondial. La production mondiale d'huile végétale est de l'ordre de 80Mt/an, dont 30% pour utilisation alimentaire. [58]

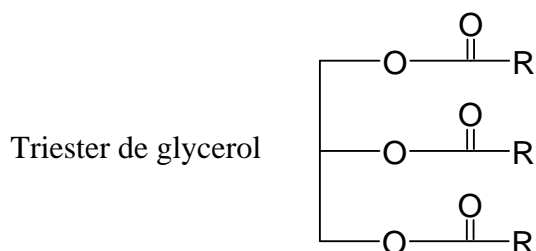
Plus de 300 espèces de plantes sont adaptées à la production d'huiles végétales. Néanmoins, seulement 8 à 10 variétés sont actuellement cultivées à grande échelle pour produire des graisses et des huiles. La plante la plus utilisée pour la production d'huile à l'échelle mondiale est le soja. Par contre, en Europe, ce sont le colza (principalement en Allemagne, France et Royaume Uni) puis le tournesol (en Espagne et France) qui sont les plus cultivées pour l'extraction de l'huile végétale.

En ce qui concerne la filière esters d'huile végétale préparés par estérification ou transestérification, la production française s'élève à environ 348 000 tonnes en 2004. L'Allemagne est désormais le principal producteur européen d'esters d'huiles végétales avec 450 000 tonnes produites en 2002, 715 000 tonnes en 2003 et plus d'un million de tonnes en 2004 [59, 60].

D'après Nielsen et coll. [60], le colza, le coprah le soja, le tournesol et le palmiste fournissent des huiles à coût relativement modéré et sont les sources principales d'huiles raffinées.

La culture de nos jours est devenue plus spécialisée et plus qualifiée. La sélection variétale a permis d'accroître les rendements en huile tout en privilégiant les profils en acide gras les plus intéressants.

Les huiles végétales contiennent environ 90 à 95% de triglycérides, de formule générale [60,61] :



Avec R : alkyle ou alkényle.

1.5.1.2 Les esters oléochimiques issus des huiles végétales

La production et la transformation des huiles végétales en esters d'acide gras à l'échelle industrielle sont schématisées ci-dessous.

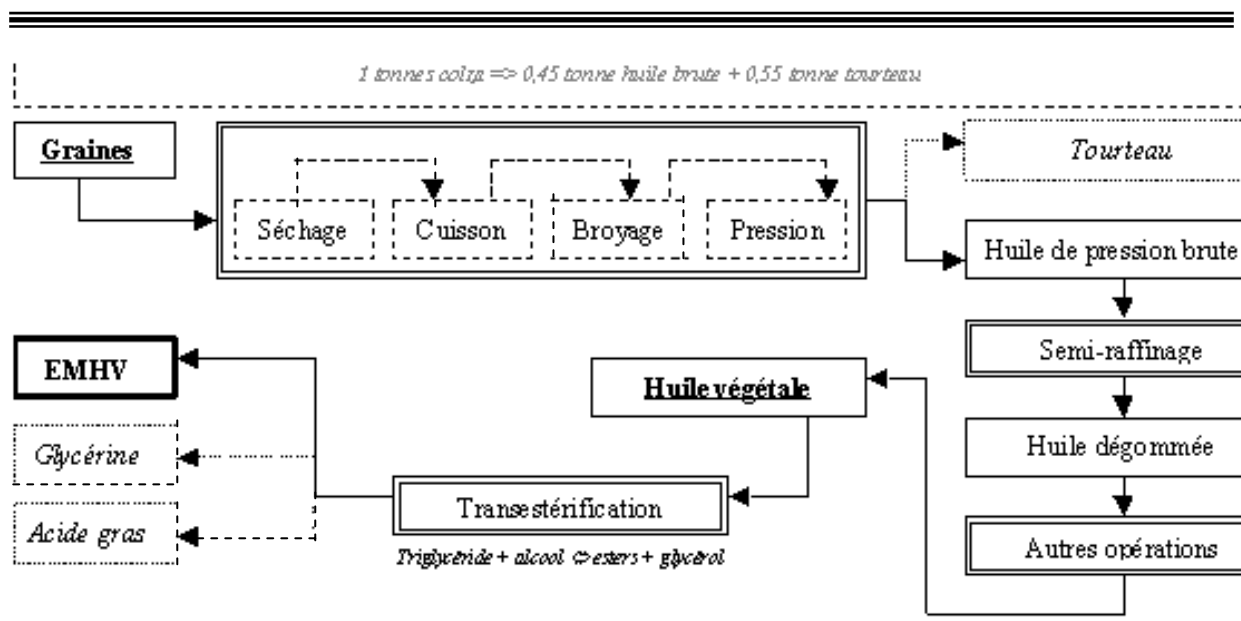


Figure 1.10 : Production et transformation des huiles végétales en esters d'acide gras

Il existe en principe, deux voies pour produire des esters d'acide gras : l'estérification et la transestérification. Dans le procédé d'estérification, on peut dissocier deux étapes. Dans un premier temps, l'huile extraite subit une étape d'hydrolyse conduisant aux acides gras (figure 1.12). Dans un deuxième temps, les acides gras isolés réagissent avec un alcool pour obtenir les esters d'acide gras (figure 1.13).

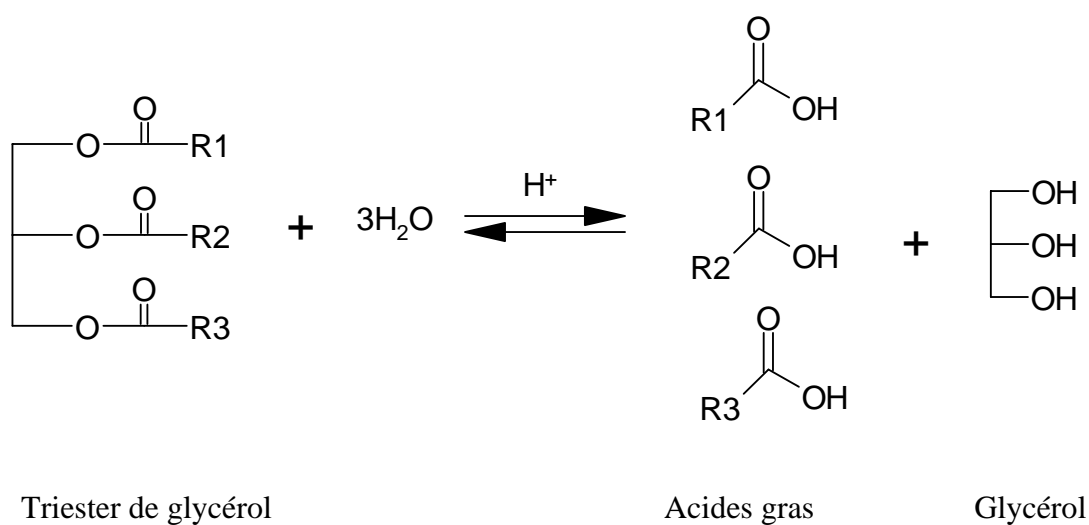


Figure 1.12 Obtention des acides gras à partir des triglycérides.

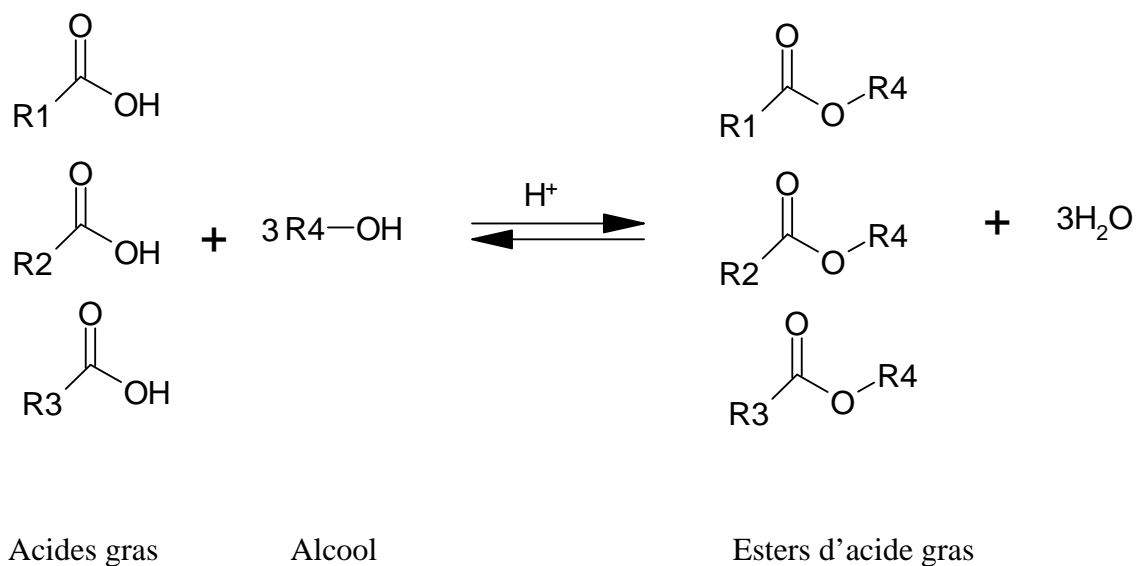


Figure 1.13 : Réaction d'estérification des acides gras.

Une troisième étape peut être envisagée nécessaire pour une fonctionnalisation plus poussée de l'ester.

Quant à la transestérification, elle intervient dans les procédés industriels de production des esters méthyliques et éthyliques d'huile végétale en présence de catalyseurs acides ou basiques.

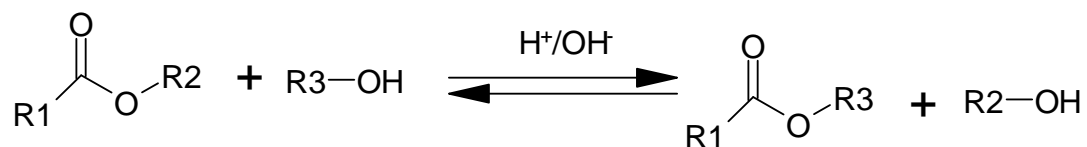


Figure 1.14 Réaction de transestérification en présence de catalyseurs acides ou basiques.

Les alcools utilisés sont en général des alcools à chaîne courte, tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol ou le butanol [62]. Freedman et coll. [63] ont obtenu des rendements en ester de 96-98% après 4 heures de réaction à 32°C de l'huile de tournesol avec le méthanol,

en présence de NaOH comme catalyseur. A 60°C, les auteurs ont obtenu un rendement de 98% après 1 heure de réaction [64].

1.5.2 Les esters méthyliques comme solvants

1.5.2.1 Les caractéristiques physico-chimiques des esters méthyliques d'huile végétale

Les principales caractéristiques physico-chimiques des esters méthyliques d'huiles végétales sont rassemblées dans le tableau 1.5. Les solubilités du stéarate de méthyle et du palmitate de méthyle dans l'acétone sont données dans le tableau 1.6 L'ensemble de ces propriétés permet d'envisager certaines applications potentielles.

Propriété	Esters d'acide gras purs
Densité (g/cm ³)	0,859 - 0,875
Viscosité (mPa*s)	2,3 - 9,8
Tension de surface (dyn/cm)	27,9 - 30,8
Point d'ébullition (°C)	241 - 347,2
Point de fusion (°C)	-40 - 60

Tableau 1.5 : Propriétés des esters méthyliques d'huile végétale.

Stéarate de méthyle		Palmitate de méthyle	
S (%)	T (°C)	S (%)	T (°C)
85.82	37.4	82.3	22.7
47.37	31.9	60.8	18.1
10.83	24.5	56.12	17.5
2.77	18.6	34.1	13.8
0.4	6.2	20.11	10.9
0.06	-7.7	10.7	6.9
		4.53	0.7
		0.5	-4.3
		0.25	-9.8
		0.1	-17.0

Tableau 1.6 : Solubilité du stéarate de méthyle et du palmitate de méthyle dans l'acétone. S=solubilité (wt%), T=Température (°C) [65-68].

En effet, les performances d'un agent de nettoyage dépendent de plusieurs facteurs :

- sa capacité à mouiller la surface à nettoyer, sachant que la mouillabilité dépend partiellement de la viscosité du liquide. Le critère de base repose sur une tension de surface du solvant plus basse que celle de la surface à nettoyer.
- sa miscibilité avec le(s) composé(s) à éliminer de la surface à savoir, sa capacité à dissoudre ou à émulsifier le composé tant en restant inerte chimiquement. Notons que les esters méthyliques d'huiles végétales appartiennent au groupe des solvants aprotiques polaires.
- sa volatilité permettant de déterminer si un résidu de solvant subsiste sur la surface après nettoyage. Les points d'ébullition des esters méthyliques d'acide gras expliquent la présence de résidus gras après nettoyage qui devront être retirés ultérieurement selon un procédé à définir [69].

Le tableau 1.7 rassemble quelques propriétés chimiques des esters d'acide gras selon Ertunc [70].

ESTER	Indice d'acide ^a	Indice d'Iode ^b	Peroxydes ^c	Glycérides (% masse)			Glycérine totale
	(mg KOH/g)	(mg I ₂ /g)		Mono-	Di-	Tri-	(% masse)
Laurate de méthyle	0,06	0,3	62	0,004	0	0,016	0,003
Palmitate de méthyle	0,16	0,5	77	0,003	0	0,098	0,011
Stéarate de méthyle	9,13	0,5	74	0,058	0,004	0	0,016
Stéarate d'éthyle	0,01	1	58	0,055	0,012	0,073	0,025
Oléate de méthyle	0,13	90	162	0,073	0,017	0,004	0,022
Oléate de éthyle	0,19	79	185	0,094	0,024	0,069	0,035
Linoléate de méthyle	0,41	151	148	0,078	0,153	0,792	0,126
Linoléate d'éthyle	0,81	140	655	0,326	0,03	0	0,089
Ester méthylique de lin	6,1	157	21	0,098	0,025	0,112	0,041
Ester méthylique de soja	0,15	121	340	0,684	0,216	0,063	0,223
Ester méthylique hydrogéné de soja	4,66	6	188	0,278	0,075	0,143	0,099
Ester éthylique de soja	3,02	122	123	0,083	0,036	0,013	0,031
Ester éthylique hydrogéné de soja	3,94	6	111	0,361	0,023	0	0,097
Stéarate de méthyle : 1:2 Ester méthylique de lin	2,5	66	387	0,85	0,033	0,01	0,062
Stéarate de méthyle 2:1 Ester méthylique de lin	1,62	116	295	0,084	0,023	3,105	0,024

^aIndice d'acide : rend compte de l'altération hydrolytique des corps gras (Norme française NF EN ISO 660, Juillet 1999).

^bIndice d'iode : Evaluation de l'insaturation globale d'un corps gras (Norme française NF EN ISO 3961, Juillet 1999).

^cPeroxydes : rend compte de la formation de composés primaires d'oxydation, (Norme française NF T 60-220, oct. 1995).

Tableau 1.7 : Propriétés chimiques des esters méthyliques d'acide gras.

1.5.2.2 Biodégradabilité et toxicité des esters méthyliques d'huile végétale

L'ester méthylique de l'acide oléique, utilisé comme adjuvant phytosanitaire, bénéficie de la mention « biodégradable » car il présente une biodégradabilité supérieure à 90% selon le test NF EN 29439 [71]. Cette méthode, utilisée dans le domaine de l'évaluation de la biodégradabilité ultime, met en jeu l'ester en milieu liquide avec des inocula provenant de boues de station d'épuration. De même, des études de biodégradabilité menées à la fois sur le terrain et en laboratoire ont mis en évidence la biodégradabilité totale dans le sol de l'ester méthylique de l'acide oléique et de tous ses produits de dégradation au bout de 60 jours. L'étude comparative avec l'huile minérale met en avant la supériorité du dérivé végétal qui se dégrade plus rapidement que son homologue minéral (dégradation après 120 jours). [71]

Des données sur la toxicité des EMHV sont récapitulées dans le tableau 1.8. On constate que les esters méthyliques de colza et de tournesol ne sont pas toxiques et qu'ils sont classés non dangereux pour le milieu aquatique. [72]

Tests	Unités	EM de Colza	EM Erucique de Colza	EM de Tournesol	EM de Tournesol hautement oléique
Toxicité orale sur mammifères	LD ₅₀ (mg/kg)	> 5,000	> 5,000	> 5,000	> 5,000
Toxicité sur poissons	LC _{50-48h} (mg/l)	> 100,000	> 100,000	> 100,000	> 100,000
Toxicité sur daphnie	EC _{50-48h} (mg/l)	> 1,000	> 1,000	> 1,000	> 1000
Toxicité sur algues	EC _{50-72h} (mg/l)	> 10,000	> 10,000	> 10,000	> 100,000
Toxicité sur bactérie	EC _{0-16h} (mg/l)	> 1,000	> 1,000	> 1,000	> 1,000
Biodégradabilité ultime	%	87	91	90	95

- LD₅₀ : dose létale éliminant 50% des mammifères étudiés.

- LC_{50-48h} : concentration létale par 48h.

- EC_{50-48h} : dose qui immobilise le Daphnia en 48h.

- EC_{50-72h} : concentration qui inhibe la croissance des algues en 72h.

- EC_{0-16h} : concentration pour inhiber la croissance des bactéries après 16h d'incubation.

- EM : Ester méthylique

Tableau 1.8 : Ecotoxicité de différents esters méthyliques d'huile végétale.

1.5.2.3 Les applications cibles des esters méthyliques d'huile végétale en tant que solvants de substitution.

La figure 1.15 illustre le positionnement des biosolvants par rapport aux secteurs d'application. Les biosolvants se positionnent comme solvants alternatifs dans le domaine phytosanitaire, pour l'imprimerie, pour des peintures alkydiques, et le décapage de façades. [73, 74]

L'étude des esters méthyliques d'huile végétale (EMHV) en relation avec leurs utilisations a fait l'objet de plusieurs programmes européens de recherche démontrant les qualités environnementales, d'hygiène et de sécurité des esters méthyliques d'acide gras. Les EMHV se sont révélés performants en tant que solvants de dégraissage et d'encres d'imprimerie [73].

L'entreprise United Soybean Board a élargi les applications en mettant au point des formulations entrant en jeu dans les produits de nettoyage ménagers et industriels ou les peintures, les produits anti-graffitis, les décapants et les produits cosmétiques [75].

Les EMHV sont à priori très intéressants dans le secteur des résines alkydes (peinture) en substitution du toluène ou xylène. Solvants non volatils à température ambiante, ils sont responsables de l'augmentation de la consistance des peintures, par l'intermédiaire de réactions chimiques en présence de l'oxygène de l'air, d'où leur fonction de "solvant réactif". Dès 1998, le programme européen CARMINA (Calendula as Raw Material for INdustrial Application) a montré l'intérêt d'introduire des esters méthyliques d'huile de Calendula (60% de C18 :3) dans des résines alkydes pour améliorer le séchage [76].

Des formulations à base d'EMHV ont été également testées dans la cosmétique. L'objectif était d'obtenir des performances identiques à celles des formulations à base de solvants d'origine pétrochimique tel que l'acétate d'éthyle et l'acétate de butyle. Comparées aux formules classiques, ces alternatives ont été jugées satisfaisantes à la fois sur le paramètre "temps de séchage" du vernis et sur la couleur obtenue. [76]

Enfin, les EMHV ont été également utilisés comme solvants afin d'accélérer le nettoyage final des rochers souillés par les marées noires. Ce solvant biodégradable, non toxique et d'origine renouvelable est appliqué avant le passage des karchers pour ramollir l'hydrocarbure collé sur les roches et permet ainsi de diminuer sensiblement le temps de travail des opérateurs, tout en préservant davantage les roches friables et les écosystèmes du littoral. [77]

	Applications industrielles	Applications en développement	Applications opportunistes
Caoutchouc	Transformation		
Nettoyage à sec	Nettoyage en machine		
Extraction des huiles	Tourteaux végétaux		
Phytosanitaires	Adjuvants	Substitution des huiles minérales	
	Solvants de formulation	Substitution des solvants aromatiques de formulation	
Colles et adhésifs	Colles et adhésifs		
	Industriel en machine		
Nettoyage de surface	Manuel à évaporation rapide		
	Manuel à froid	Nettoyage des façades, décapage	Substitution des solvants pétrochimiques
Détergence	Produits de détergence		
Imprimerie	Offset	Remplacement des huiles minérales	
	Flexographie		
	Héliogravure		
Pharmacie	Adjuvant		
	Excipient		
Peintures	Décoratives grand public	Solvant réactif en substitution des hydrocarbonés dans les peintures alkydes	
	Décoratives bâtiment		
	Industrielles		

Figure 1.15 Positionnement des agro-solvants. Secteurs d'application cibles .
Source ADEME [72, 73].

1.6 Conclusion

Les solvants entrent en jeu dans de nombreux domaines d'application tels que, les produits cosmétiques et pharmaceutiques, les encres d'imprimerie, les adhésifs, les produits de nettoyage industriels et domestiques, etc.

Cependant, depuis une dizaine d'années, se mettent en place diverses réglementations nationales et internationales visant à réduire les émissions de COV et les gaz à effet de serre en général ainsi que les substances dangereuses pour la santé humaine et l'environnement.

Dans ce contexte, diverses démarches de substitution de solvants ayant un impact sur l'homme ou l'environnement ont été définies.

Dans le domaine du nettoyage industriel, les procédés utilisés évoluent. Outre le nettoyage avec solvant à froid ou le dégraissage à la vapeur, certains d'entre eux mettent en œuvre, les fluides supercritiques, le bombardement de billes de glace ou de pastilles de gaz carboniques congelées, la biodégradation, les traitements par plasma ou laser, ou bien, des nouveaux solvants de substitution.

C'est dans cette dernière démarche que nous nous sommes impliqués, une des thématiques du Laboratoire de Chimie Agroindustrielle étant la conception et le développement de nouveaux bio-produits.

Parmi les solvants de substitution potentiels décrits dans la littérature, nous nous sommes intéressés plus précisément, aux esters d'huile végétale pour remplacer l'acétone et la méthyléthylcétone dans le cadre du nettoyage de surfaces recouvertes de pré-polymères de résine époxy. En effet, la substitution de solvants à émissions de COV par des esters d'origine végétale s'intègre pleinement dans les objectifs d'une chimie qui s'inscrit dans le développement durable. En effet la production et l'utilisation de ces esters répondent d'une part à l'ensemble des critères de la chimie verte (« green chemistry ») et d'autre part ces bio-solvants constituent des matières premières disponibles et économiquement viables.

Notre travail sera tout d'abord consacré à la recherche des facteurs physico-chimiques responsables des phénomènes de solubilisation des pré-polymères de résine époxy dans les esters d'huile végétale avant de mettre en œuvre la technologie de dioxyde de carbone supercritique afin de favoriser la désorption des ces pré-polymères d'un support et leur dissolution.

Enfin, des essais de nettoyage sur site industriel permettront de sélectionner l'ester le plus adapté et de mettre au point la méthode de nettoyage industriel de pré-polymères de colle présents sur des cartouches ou des pièces de machines de conditionnement.

Références

- [1] M. Billet, Les solvants chlorés dans l'industrie du dégraissage, *Galvano-organo-traitements de surface*, Juin-juillet, 1998/686.
- [2] AGRICE, *Santé, Travail et Environnement*, 20 et 21 Octobre 2005.
- [3] Environnement Canada, Stratégie de bassin d'air internationale. Travaux publics et Services gouvernementaux Canada Éditions et Services de dépôt. Canada 2006.
- [4] Clean Air Act, Unites Stades Environnememnt Protection Agency, 1990.
- [5] Directive du Conseil n° 1999/13/CE du 11 mars 1999 « réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations ».
- [6] DRIRE, Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement ; « *Loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie* », 1996.
- [7] Greenpeace, “*Safer chemicals within REACH: using the substitution principle to drive green chemistry*” Feb. 2005.
- [8] J. Sherman, B. Chin, P. D. T. Huibers, R. Garcia-Valls, T. A. Hatton, Solvent replacement for Green Processing, *Environmental Health Perspectives* 106 (Supplement 1) 253-271 (1998)
- [9] ALCIMED Chemtechnologies / ADEME, Analyse des marchés potentiels des agro-solvants et recommandations pour la conduite du programme AGRICE, Comité de pilotage N° 1,15 février 2002.
- [10] P. Filskov, G. Goldschmidt, M. K. Hansen, J. L. Höglund, T. Johansen, C. L. Pedersen, L. Wibroe, *Substitutes for Hazardous Chemicals in the workplace*, CRC Press, Inc. Lewis Publishers, Boca Raton, FL 1996.
- [11] G. Goldschmidt, An analytical Approach for reducing workplace health hazards through substitution. *American Industrial Hygiene Association Journal* 54(1) : 36-43 (1993).
- [12] HSE, 7 steps to succesful substitution of hazarddaous substances. United Kingdom Health and Safety Executive, HSE Books, Sudbury, Suffolk, UK, (1994).
- [13] J. Russell, Substitution under COSHH, *Industrial relations review and report* (517) : 5-7. (1992).
- [14] F. Sørensen, P. H. J. Styhr, Substitution of dangerous chemicals by a process-based method. *Staub-Reinhaltung der Luft* 48 (12) 469-472 (1988).

[15] F. Sørensen, P. H. J. Styhr, A process-based method for substitution of hazardous chemicals and its application to metal degreasing, *Hazardous waste and hazardous materials* 8(1) 69-84 (1991).

[16] F. Sørensen, P. H. J. Styhr, Substitution of hazardous chemicals and the Danish experience, *Occupational Hygiene* 1 (4) 261-278 (1995).

[17] M. S. Callahan, B. Green, *Hazardous Solvent Source Reduction*, McGraw-Hill, New York, 1995.

[18] USEPA, Waste Minimization Opportunity Assessment Manual, Government Institutes Inc., Rockville, MD, 1988.

[19] BP Chemicals, BP Solve Version 3 for Windows, BP Chemicals Limited, London, UK, 1996.

[20] E. Olsen, I. Olsen, E. Wallstrom, D. Rasmussen, The SUBTEC Software Package: A tool for risk assessment and risk reduction by substitution, *Occupational Hygiene* 4 (3-6) 333-353, 1998.

[21] D. R. Cornstubble, CAGE 1.0 – Coating Alternatives Guide – User's Guide. Research Triangle Institute and United States Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory, Air Pollution Prevention and Control Division, Research Triangle Park, NC, 1996.

[22] K. R. Monroe, E. A. Hill, SAGE (Solvent Alternatives Guides) Computer assisted guidance for solvent replacement. In the 1993 International CFC and Halon Alternatives Conference – Stratospheric Ozone Protection for the 90's, Washington, DC, 20-22 October 1993, pp 431-439.

[23] D. L. Timberlake, R. Govind, Expert System for Solvent Substitution. In : DfE : The environmental paradigm for the 21st century, Washington D. C., 21-24 August 1994, pp. 215-217, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry.

[24] R. B. Stuart III, C. Moore, Safety and Health on the Internet. Government Institutes Division ABS Group Inc., Rockville, MD, 1999.

[25] M. Gérin, D. Bégin, Substitution de solvants, Études de cas d'implantation. Département de médecine du travail et hygiène du milieu, Université de Montréal, Faculté de médecine. Rapport R-269, Mai 2001.

[26] K. Bradley, F. Hager, A change for the better; How to replace hazardous materials with less dangerous substitutes. *Occupational Health and Safety Canada* 6(5):86-88, 90,92 (1990).

- [27] J. Russell, Substitution under COSHH. *Industrial relations review and report* (517):5-7, 1992.
- [28] F. Laden, G. M. Gray, Toxics Use Reduction: Pro and Con. *Risk - Issues in Health & Safety* 4:213-234, 1993.
- [29] « N-Méthyl-2-pyrrolidone ». Fiche toxicologique. FT 213. INRS, 2005.
- [30] P. Morrison, K. Wolf, Substitution Analysis: A Case Study of Solvents. *Journal of Hazardous Materials* 10:189-204, 1985.
- [31] K. Wolf, The Generic Classification System: A Simplified Approach to Selecting Alternatives to Chlorinated Solvents, *Pollution Prevention Review* (Winter):15-29 (1993-1994).
- [32] K. Wolf, T. W. Chesnutt, Chlorinated Solvents: Market Interactions and Regulations. *Journal of Hazardous Materials* 15:137-161, 1987.
- [33] K. Wolf, A. Yazdani, P. Yates, Chlorinated Solvents: Will the Alternatives be Safer?, *Journal of the Air & Waste Management Association* 41(8):1055-1061, 1991.
- [34] M. Gérin, D. Bégin, J. Goupil, R. Garneau, S. Sacks, Élaboration d'un outil pour l'intervention. Département de médecine du travail et hygiène du milieu, Université de Montréal, Faculté de médecine. Rapport R-098, Mai 1995.
- [35] K. Wolf, *The Next Steps: Planning for the Future*. In: *Reducing Risk in Paint Stripping*, Washington, DC, 12-13 February 1991, pp. 222-226. Economics and Technology Division; Office of Toxic Substances; United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1991.
- [36] F. Sørensen, H. J. Styhr Petersen, Substitution of organic solvents. *Staub Reinhaltung der Luft* 52(3):113-118, 1992.
- [37] S. Martial, *Mesure et modélisation de la solubilité de composés solides dans des fluides supercritiques : application à la génération de poudres*, Thèse de doctorat Ecole de Mines de Paris, Sept. 2001.
- [38] Philipp Widmer, Carlo Devittori, Prix de l'Environnement 2002.
- [39] Mission Novelect-EDF, *Les cahiers de l'innovation*, juin 2003.
- [40] K. Suslick, The chemical effects of ultrasound, *Sci. Am.* 260, 80 (Feb. 1989).
- [41] ILSR (1997) *Biochemicals for the Automotive Industry*. Institute for Local Self-Reliance, Washington, DC
- [42] D. Bégin, M. Gérin, *Cinq « nouveaux » solvants de substitution*, Association québécoise pour l'hygiène, la santé et la sécurité du travail, Congrès 2002.

- [43] C. Boust, "Les esters". Fiche solvant, ED 4227, 2004, 6 p. INRS, 16/08/2004.
- [44] D. Cristea, G. Gicianti, P. De Caro, P., S. Thiebaud-Roux, *L'huile de fusel et ses acetates*, LCA-CATAR, CRITT Agroressources, Mai 2004.
- [45] Terpene Technologies Inc. (1994a) TarksolTM based Terpene Solvents. Terpene Technologies Group, Rochester, NY
- [46] Terpene Technologies Inc. (1994b) *TarksolTM Total Solution*. Terpene Technologies Inc., Rochester, NY
- [47] Energy Pathways Inc.; H.W. Quinn Associates (1993) *Reference Document: VOC Emissions from Solvent Degreasing*. Environment Canada; Chemical User Industries Section; Chemical Industries Division; Industrial Sectors Branch; Environmental Protection Service.
- [48] USEPA (1989a) *Waste Minimization in Metal Parts Cleaning*. United States Environmental Protection Agency; Office of Solid Waste (EPA/530-SW-89-049), Washington, D.C.
- [49] A. T. Karlberg, A. Boman, B. Melin, (1991) Animal experiments on the Allergenicity of d-limonene - The citrus solvent. *Annals of Occupational Hygiene* 35(4):419-426
- [50] A. T. Karlberg, L. P. Shao, U. Nilsson, E. Gafvert, J. L. G. Nilsson, (1994) Hydroperoxides in oxidized d-limonene identified as potent contact allergens. *Archives of Dermatological Research* 286(2):97-103.
- [51] PROLEA, *Des huiles végétales aux produits non alimentaires*, 01/05.
- [52] J. Parsons, H. Krop, M. van Velzen, H. Govers, *Environmental impact of vegetable oils and their fatty acid esters (VOFAPro)*, Department of Environmental and Toxicological Chemistry, Amsterdam Research Institute for Substances in Ecosystems, University of Amsterdam, The Netherlands, October, 1997.
- [53] P. T. Anastas et John C. Warner, *Green chemistry : Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998, p. 30.
- [54] B. M. Trost, *Science*, 1991, 254, 1471.
- [55] B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995, 34, 259
- [56] R. A. Sheldon, *Chem. And Ind.*, 1997, 12.
- [57] R. A. Sheldon, *Chem. Comm.*, 2001, 988-989.
- [58] Les enjeux des biocarburants en France. DGEMP- DIREM/DIDEME, Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, DGEMP, modifié le 29/05/2006

- [59] IFP, Biocarburants : L'IFP explore les différentes voies de production et d'utilisation de l'éthanol dans les moteurs, Communiqué de Presse, 14 juin 2004.
- [60] C. Nielsen, E. Wallström, Stravick, Mc Thornton, P., FATPEC Congress 24th VOIC C/151-C/168, 1998.
- [61] G. R. Quick, P. J. Woodmore, B. T. Wilson, 1983. Engine evaluation of linseed oil and derivatives. In: Bagby, M.O., Pryde, E.H. (Eds.), *Vegetable Oils Diesel Fuel: Seminar III*, ARM-NC-28, US Department of Agriculture: Peoria, IL, p. 138.
- [62] S. L. Dmytryshyn, A.K. Dalai, S.T. Chaudhari a, H.K. Mishra a, M.J. Reaney, Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties, *Bioresource Technology* 92 (2004) 55–64.
- [63] Freedman, B. Freedman, R. O. Butterfield, E. H. Pryde, Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, 1986. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 63, 1375–1380.
- [64] G. Knothe, O. R. Dunn and M. O. Bagby, Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels, Oil Chemical Research, National Center for Agricultural Utilization Research, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture, Peoria, IL 61604.
- [65] A. E. Bailey, (1950) *Melting and Solidification of fats*, Interscience, NY.
- [66] A. E. Bailey, J. A. Harris, E. I. Skan, (1969), *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 46, 583.
- [67] A. E. Bailey C. P. Smith, (1938), *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60, 1299.
- [68] F. D. Gunstone, J. L. Harwood, F. B. Padley, *The lipid Handbook*, Chapman and Hall, 2nd. Ed. London, 1995.
- [69] C. Nielsen, E. Wallström, Stravick, Mc. Thornton, P., FATPEC Congress 24th VOIC C/151-C/168, 1998.
- [70] M. Ertunc Tat, *Investigation of oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fueled engines*, Ph. D. Thesis, Iowa State University, 2003.
- [71] D. Angius, C. Cecutti, C. Roques, A. Gaset, Huile adjuvante : devenir des esters méthyliques dans le sol, *OCL*, Vol. 6, Num. 5, 396-400, Septembre - Octobre 1999, Dossier : Lipochimie et développement durable.
- [72] P. Gateau, F. Van Dievoet, V. Bouillon, G. Vermeersch, S. Claude, F. Staat, *Environmentally friendly properties of vegetable oil methyl esters*, *OCL*, Vol. 12, Num. 4, 308-13, Juillet-Aout, 2005.

[73] ADEME, *Analyse des marchés potentiels des agro-solvants et recommandations pour l'orientation du programme AGRICE*, Septembre 2003.

[74] ADEME, *Les biocarburants en France et en Europe*, RhonAlpesénergie-Envi, Lyon, avril 2005.

[75] C. Alfos, *Les Bio-solvants d'origine végétale*, Journée technique «Remplacement des Solvants Industriels » Bordeaux, Octobre 2004.

[76] C. Alfos, *Lipochimie et innovations, Oléagineux, Corps Gras, Lipides*. Volume 10, Numéro 5-6, 344-7Sept-Oct-Nov-Déc. 2003.

[77] P. Gateau, PROLEA, l'ONIDOL, *Note technique sur l'utilisation pratique des esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) dans le nettoyage des côtes souillées par un déversement accidentel d'hydrocarbures (marée noire)*.

2. ETUDE DES PHENOMENES DE SOLUBILISATION DE PRE-POLYMERES DE RESINES EPOXY.

2.1 Choix et description du soluté.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude des phénomènes physico-chimiques et des interactions soluté-solvant, intervenant lors du processus de solubilisation des pré-polymères de résines époxy dans des esters méthyliques d'acide gras. Ces derniers sont proposés comme solvants de substitution de la méthyléthylcétone et de l'acétone, deux composés organiques volatils (COV), utilisés actuellement dans les industries de production et de conditionnement de colles.

La solubilisation d'un composé dans un système donné implique des phénomènes physico-chimiques et des interactions moléculaires qui méritent une étude plus approfondie. En effet, les approches généralement utilisées ne permettent pas de caractériser la nature et l'intensité de ces interactions, ni de prédire les limites de solubilité.

Il apparaît donc indispensable de développer de nouveaux modèles en chimie des solutions afin d'expliquer les résultats empiriques.

2.1.1 Les pré-polymères de résine époxy

Les deux types de pré-polymères de résine époxy étudiés, fournis par la société DIMEX, localisée à Escalquens près de Toulouse sont:

- le diglycidyl éther de bisphénol A, désigné par DGEBA,
- le triglycidyl p-aminophénol, désignée par TGPA [(4-oxiranylmethoxy-phényl)-bis-oxyranylméthylamine].

La structure chimique du pré-polymère DGEBA est présentée dans la figure 2.1.

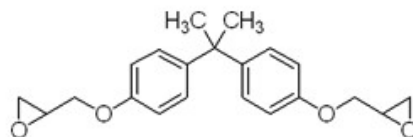


Figure 2.1. Structure chimique du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA).

La polymérisation de ce composé conduit à la résine époxy représentée dans la figure 2.2 dont les propriétés sont liées à la présence de plusieurs groupes fonctionnels.

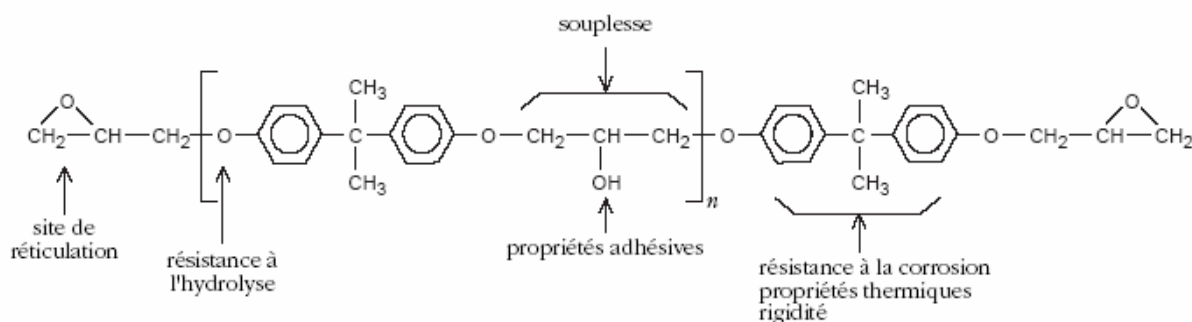


Figure 2.2 Groupements fonctionnels de la résine époxy issue de la polymérisation du diglycidyl éther de bisphénol A.

Les pré-polymères di-phénoliques avec un seul atome de carbone entre les noyaux aromatiques sont les plus utilisés dans l'industrie. Parmi ceux-ci, le DGEBA reste le composé le plus utilisé dû à son obtention facile et son faible coût de production.

Le deuxième pré-polymère, le Triglycidyl p-aminophénol (TGPA) est un composé de basse densité comprenant 3 fonctions époxydes (figure 2.3). La résine époxy issue de la polymérisation de ce composé, contient 9.41 mmol de groupes époxyde par gramme de résine [1,2]. Elle est largement utilisée pour la fabrication d'adhésifs.

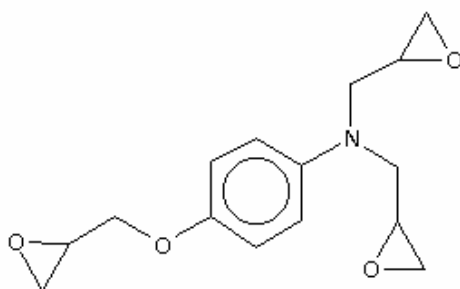


Figure 2.3. Structure chimique du Triglycidyl p-aminophénol (TGPA)

Quelques propriétés de ces deux pré-polymères sont rassemblées dans le tableau 2.1.

	Diglycidyl éther de bisphénol A	Triglycidyl p-aminophénol
Formule chimique	$C_{21}H_{24}O_4$	$C_{15}H_{19}NO_4$
Masse moléculaire (g/mol)	340.41	277.32
No. CAS	1675-54-3	5026-74-4
Densité (g/mL à 25°C)	1.16	1.22
Point de fusion (°C)	35	-
Indice de réfraction $n_{20/D}$	-	1.567

Tableau 2.1 Propriétés du diglycidyl éther de bisphénol A et du triglycidyl p-aminophénol.

Le DGEBA est un liquide transparent très visqueux à température ambiante. Le TGPA est un liquide jaune clair, visqueux à température ambiante.

2.1.2 Applications industrielles des résines époxy

Les résines époxy interviennent dans de nombreuses applications industrielles. Le diglycidyl éther de bisphénol A est l'un des pré-polymères les plus utilisés comme l'indique le tableau 2.2 issu d'une étude réalisée par l'agence environnementale danoise [3].

Produit	Volume (T/année)
Peintures et vernis	7064
Durcisseurs	2121
Fixateurs	7635
Adhésifs	191
Matériaux de remblai	162
Matériaux pour revêtements et empreinte	458
Encres d'impression	28
Matériaux pour impression	326
Traitement des surfaces métalliques.	77
Traitement des surfaces en papier ou d'autres surfaces non métalliques	56
Matériaux anti-corrosion	59
Inhibiteurs	38
Agents d'imprégnation	9
Matériaux pour fils électriques	1
TOTAL	18 225

Tableau 2.2 Volume de diglycidyl éther de bisphénol A consommé dans l'Union Européenne en 2004.

Un total de 18 225 tonnes/an de diglycidyl éther de bisphénol A est consommé dans l'Union Européenne. Cet époxyde trouve essentiellement ses applications dans les domaines de la production de peintures, de vernis, de durcisseurs ou de fixateurs.

Le triglycidyl p-aminophénol est un pré-polymère largement utilisé dans la fabrication d'adhésifs résistants à des températures élevées. L'utilisation d'une résine trifonctionnelle comme le triglycidyl p-aminophénol à la place d'une résine tétrafonctionnelle comme la N, N, N', N', - tétraglycidyl méthylènedianiline (viscosité 10 000 – 15 000 cP) présente en effet des avantages d'un point de vue des propriétés mécaniques. Notamment, le faible degré de polymérisation confère aux résines trifonctionnelles une texture plus souple. Le principal inconvénient de cette résine est son coût élevé qui peut atteindre 8 fois celui du diglycidyl éther de bisphénol A qui se situe autour de 0.30 euros/kg [4].

2.2 Etude de la solubilité des pré-polymères de résine époxy dans les esters méthyliques d'acide gras.

Des essais de solubilisation des pré-polymères de résine époxy dans les esters méthyliques ont été réalisés à 25°C sous agitation magnétique. Les taux de solubilité des pré-polymères à saturation dans les esters ont été déterminés à l'aide d'un dosage en chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec un détecteur UV.

Les conditions d'analyse retenues sont les suivantes :

- Longueur d'onde : 250 nm,
- Phase mobile : 100% acétonitrile (profil isocratique)
- Temps d'analyse : 10 min
- Chaque échantillon a été analysé 3 fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. L'écart type est de +/- 2%.

Les résultats sont présentés dans le tableau 2.3. Le palmitate et le stéarate de méthyle n'ont pas été testés, car ils sont solides à température ambiante (palmitate de méthyle p.f. 32-35°C, stéarate de méthyle p.f. 37-41°C)

	Caprylate de méthyle (C8)	Laurate de méthyle (C12)	Myristate de méthyle (C14)	Oléate de méthyle (C18:1)	Linoléate de méthyle (C18:2)
Diglycidyl éther de bisphénol A (g/mL)	0,58	0,20	0,08	0,14	0,05
Triglycidyl p- aminophénol (g/mL)	0,57	0,10	0,04	0,08	0,06

Tableau 2.3 Limites de solubilisation (déterminées par HPLC) des pré-polymères de résine époxy dans les esters méthyliques d'acide gras.

Le tableau 2.3 montre que la limite de solubilité des deux pré-polymères décroît avec la longueur de la chaîne carbonée du solvant, excepté dans le cas de l'oléate de méthyle pour lequel on constate une concentration plus importante.

D'autre part, on observe que le pré-polymère diglycidyl éther de bisphénol A présente un taux de solubilité égal ou supérieur à celui du triglycidyl p-aminophénol, dans les esters méthyliques testés.

Afin d'expliquer ces variations de solubilité, nous allons étudier, dans les paragraphes suivants, les facteurs susceptibles d'être responsables des performances de la solubilisation des pré-polymères de résine époxy. Mais auparavant rappelons que les phénomènes de solubilisation dépendent à la fois des caractéristiques physico-chimiques du solvant, de ses interactions intermoléculaires et des interactions du solvant avec les molécules de soluté. Les mécanismes responsables de la solubilisation d'un soluté ont fait l'objet de travaux en thermodynamique moléculaire. Ceux-ci ont permis de définir un processus de solubilisation en deux étapes: la création d'une cavité au sein du solvant capable de loger le soluté, suivie de l'activation des interactions soluté-solvant (le solvant et le soluté étant décrits de façon simplifiée par des particules sphériques). Ces deux étapes mettent en jeu des interactions faibles solvant-solvant et des interactions fortes soluté-solvant.

2.3 Caractérisation des interactions entre molécules de solvant

Tout d'abord, commençons par quantifier les interactions solvant-solvant par le biais de l'énergie de cohésion intermoléculaire du solvant.

2.3.1 Calcul de l'énergie de cohésion du solvant par la méthode de Fedors.

L'existence d'une attraction générale entre atomes neutres fut postulée pour la première fois par Van der Waals en 1873, pour expliquer certains phénomènes observés dans les gaz et les liquides non idéaux. On a démontré par la suite que les forces de Van der Waals comprenaient trois phénomènes différents, mais étroitement liés :

1. les interactions entre un dipôle permanent et un autre dipôle permanent (ou forces d'orientation), décrites par Keesom [5,6,7]
2. les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit (ou forces d'induction), décrites par Debye [8,9]

3. les interactions entre un dipôle fluctuant et un dipôle induit (ou forces de dispersion), décrites par London [10]

Parmi ces trois types d'interactions, celles de Keesom et Debye exigent la présence de molécules ayant des moments dipolaires permanents. L'interaction de London, par contre, est universelle et intervient également entre les atomes. En effet, une molécule neutre sans moment dipolaire permanent présente un moment dipolaire instantané en raison du mouvement de ses électrons.

Ces trois énergies d'interaction entre atomes et petites molécules décroissent fortement en fonction de la distance les séparant selon π^{-6} (avec π = distance).

Les forces de dispersion sont principalement à l'origine de la cohésion des phases moléculaires condensées (solides et liquides).

L'énergie de cohésion entre molécules est un paramètre important pour mesurer les forces attractives entre les molécules de solvant. Fedors [10-13] a développé une théorie basée sur la contribution des groupes, pour calculer à la fois l'énergie de cohésion, l'énergie de vaporisation et le volume molaire.

L'énergie de cohésion de Fedors (δ) s'exprime selon la formule suivante :

$$\delta = \sqrt{[(\sum \Delta H - RT)/(\sum V)]} \quad \sqrt{[\text{cal/cm}^3]} \quad (2.1)$$

Avec

δ , énergie de cohésion de Fedors,

ΔH , énergie de vaporisation

R, constante des gaz idéaux

V, volume molaire

Le tableau 2.4 indique la valeur de $\Delta H - RT$ et de V de quelques groupements fonctionnels.

Groupe	$\Delta H\text{-RT}$ (cal/mol)	V (cm ³ /mol)
CH ₃	1125	33.5
CH ₂	1180	16.1
CH	820	-1
OH	7120	10.0
COOH	6600	28.5
Benzène monosubstitué	7623	71.4
Benzène disubstitué	7623	52.4
Benzène trisubstitué	7623	33.4

Tableau 2.4 Contributions des groupements fonctionnels dans le calcul de l'énergie de cohésion de Fedors.

Les estimations réalisées selon la théorie de Fedors présentent un écart inférieur à 10% par rapport aux valeurs expérimentales déterminées par England et coll. [14].

Selon ce modèle, les énergies de cohésion intermoléculaire des esters méthyliques ont été calculées à l'aide du logiciel Molecular Modeling ProTM de ChemSW Inc, qui utilise la méthode proposée par Fedors^{***} pour ce calcul. Les résultats obtenus en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'ester sont présentés sur la figure 2.4.

^{***} R. F. Fedors, Polymer Eng. Sci., 14 :147 (1974).

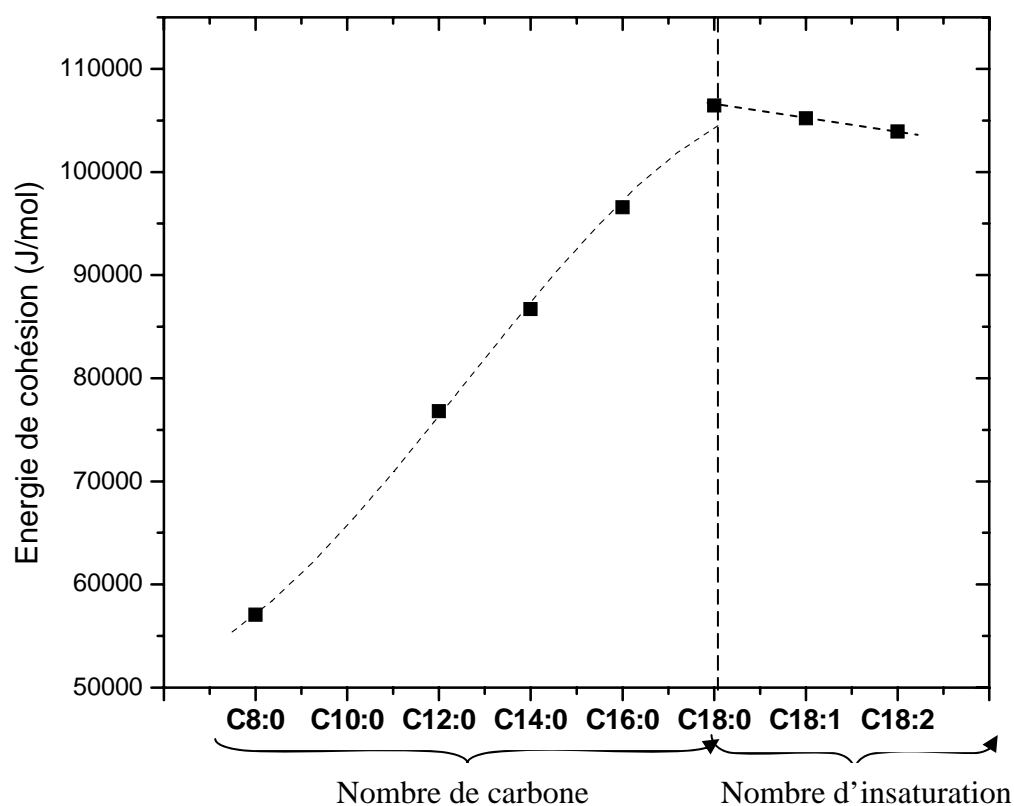


Figure 2.4 Energie de cohésion des esters méthyliques en fonction de la longueur de leur chaîne hydrocarbonée et de son nombre d'insaturations (méthode de Fedors).

D'après la figure 2.4, on peut observer une augmentation de l'énergie de cohésion intermoléculaire en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des esters méthyliques (courbe en pointillés). Cependant, on constate que les molécules d'oléate et de linoléate de méthyle possèdent une énergie plus faible que le stéarate (trait plein), comportement que l'on peut attribuer au degré d'insaturations. En effet, les forces de répulsion dues à la présence d'un nuage électronique chargé négativement (électrons π des doubles liaisons) déstabilisent les interactions entre molécules insaturées [15].

Notons que l'énergie de cohésion de Fedors a également été calculée pour les pré-polymères de résine époxy. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2.5.

	Energie de cohésion de Fedors (J/mol)
Triglycidyl p-aminophénol	98 880
Diglycidyl éther de bisphénol A	121 070

Tableau 2.5 Energie de cohésion des pré-polymères de résine époxy calculée selon la méthode de Fedors.

On peut observer que l'énergie de cohésion du pré-polymère diglycidyl éther de bisphénol A est plus grande que celle du triglycidyl p-aminophénol. Ceci peut s'expliquer par la présence d'interactions répulsives entre les molécules planes contenant un cycle benzénique comme le triglycidyl p-aminophénol. Ceci a été démontré par Hunter et Sanders [16]. Tel n'est pas le cas du diglycidyl éther de bisphénol A, molécule non plane présentant sans doute d'autres types d'arrangements responsables de la cohésion entre ses molécules.

Compte tenu de la différence entre les deux valeurs d'énergie (tableau 2.5), on pourrait penser que le diglycidyl éther de bisphénol A est plus difficile à solubiliser. Or expérimentalement, les taux de solubilité des pré-polymères sont plus importants pour le diglycidyl éther de bisphénol A. Par conséquent, nous vérifions ainsi que les énergies de cohésion intermoléculaires des pré-polymères ne sont pas les seules responsables du phénomène de solubilisation.

2.3.2 Mesure de l'enthalpie de vaporisation du solvant.

Des propriétés thermodynamiques comme le point d'ébullition ou la chaleur de vaporisation sont en mesure de fournir des informations sur l'énergie de cohésion intermoléculaire. En effet, les molécules de solvants soumises à des forces attractives ont des points d'ébullition et des énergies de vaporisation élevés. Rappelons que l'énergie de vaporisation correspond à la quantité d'énergie qu'il faut fournir à un liquide pour vaincre ses interactions attractives intermoléculaires afin qu'il passe en phase gazeuse.

Des mesures de chaleur de vaporisation et de point d'ébullition ont été effectuées l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC). La description des conditions expérimentales, ainsi que les résultats des mesures sont présentés en annexe 2.

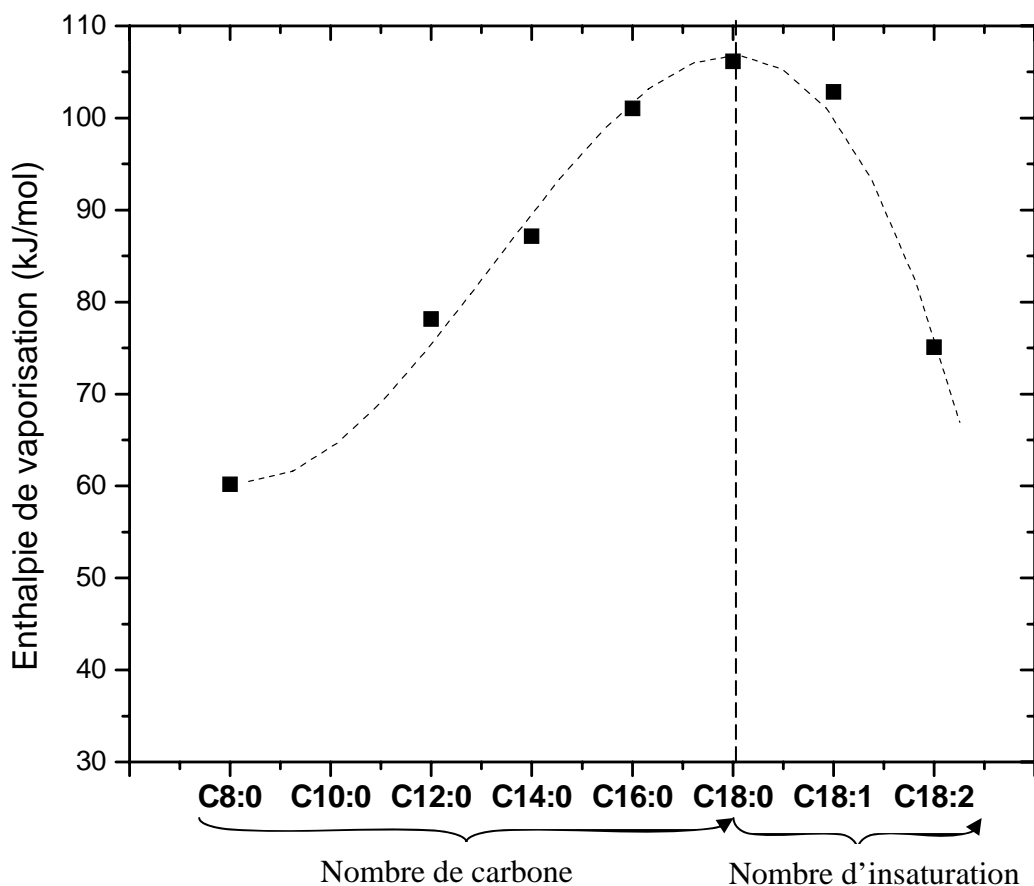


Figure 2.5 Energie de vaporisation des esters méthyliques en fonction de la longueur de leur chaîne hydrocarbonée.

Comme on peut l'observer sur la figure 2.5, l'énergie de vaporisation des esters méthyliques augmente logiquement avec la longueur de leur chaîne hydrocarbonée, ce qui signifie que l'énergie de cohésion intermoléculaire augmente. Cependant, l'oléate et le linoléate de méthyle possèdent une énergie de cohésion plus faible que celle du stéarate de méthyle. Ce comportement met en évidence l'existence de répulsions intermoléculaires au sein des esters méthyliques insaturés.

Afin de valider les valeurs calculées de l'énergie de cohésion des esters méthyliques d'acide gras selon la méthode de Fedors, il nous a semblé judicieux de les corrélérer avec l'enthalpie de vaporisation mesurée. (Figure 2.6)

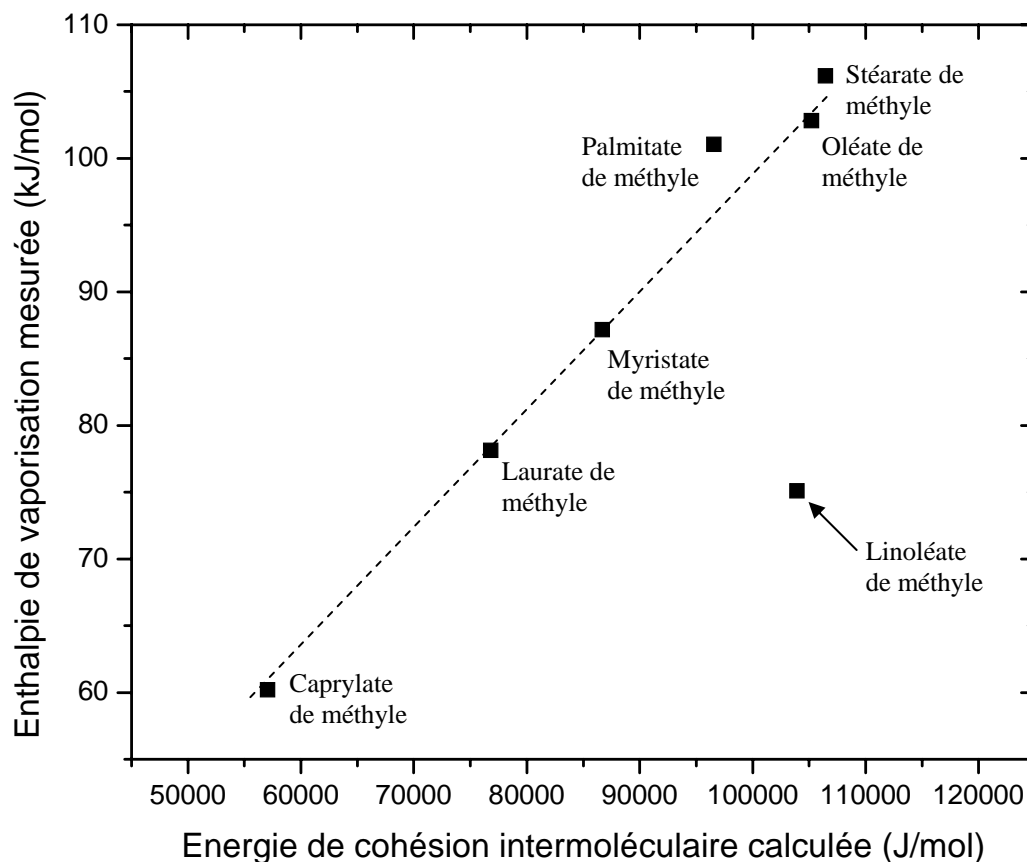


Fig. 2.6 Energie de vaporisation des esters en fonction de l'énergie de cohésion intermoléculaire calculée par la méthode de Fedors

La figure 2.6 montre qu'il existe une relation linéaire qui relie les énergies de cohésion et de vaporisation obtenues pour les esters méthyliques étudiés. Seul le comportement du linoléate de méthyle diffère de part sa faible énergie de vaporisation et son énergie de cohésion intermoléculaire élevée. On peut penser que certaines interactions dues aux molécules présentant un degré d'insaturation important, ne sont pas prises en compte dans le calcul de Fedors.

Etudions maintenant si l'enthalpie de vaporisation des esters méthyliques d'acide gras joue un rôle sur les taux de solubilisation des pré-polymères époxydes

2.3.3 Influence de l'enthalpie de vaporisation des esters méthyliques d'acide gras sur le taux de solubilité des pré-polymères de résine époxy.

La limite de solubilisation des pré-polymères dépend de l'enthalpie de vaporisation des esters méthyliques suivant une courbe de décroissance exponentielle comme le montre la figure 2.7.

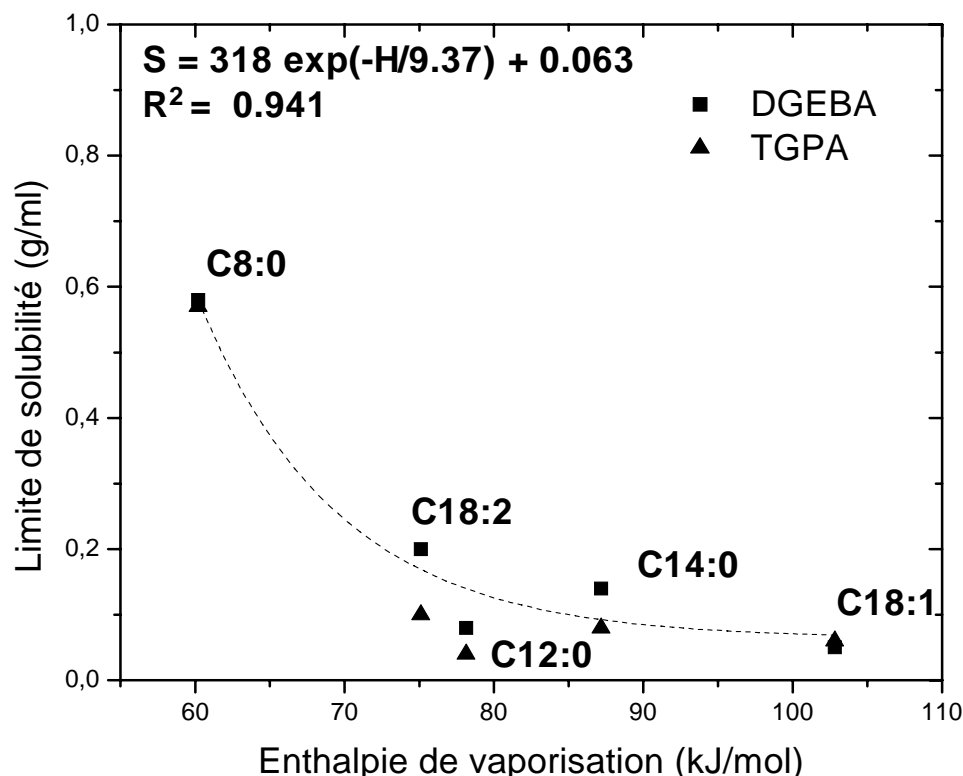


Figure 2.7. Limite de solubilité des pré-polymères de résine époxy en fonction de l'énergie de vaporisation des esters méthyliques d'acide gras.

Les esters dont l'enthalpie de vaporisation est la plus faible ont la capacité de solubiliser de plus grandes quantités de pré-polymères. Ceci est une conséquence directe de la corrélation qu'il existe entre l'enthalpie de vaporisation et l'énergie de cohésion du solvant. En effet, des fortes interactions solvant-solvant limitent d'une part l'insertion des molécules de pré-polymères au sein des molécules de solvant, et d'autre part, entrent en compétition avec les interactions soluté-solvant. Des interactions ester-ester plutôt faibles favorisent, par conséquent, la solubilisation des pré-polymères de résine époxy.

Or, l'énergie cohésion ne peut suffire à expliquer tous les phénomènes de solubilisation. Il faut donc prendre en compte d'autres paramètres susceptibles de jouer un rôle au niveau de l'organisation du milieu.

2.3.4 Mesure de la viscosité du solvant

Les mesures de viscosité constituent un moyen incontournable pour étudier la structure d'une solution. C'est une propriété qui est directement reliée au coefficient de friction locale (ξ). Au niveau moléculaire, la viscosité dans d'un liquide est provoquée par le frottement entre les molécules, dont les forces d'attraction sont non covalentes.

On peut rappeler que l'écoulement laminaire d'un fluide (superposition de couches) est le siège de forces de frottement proportionnelles à la surface de contact, à la vitesse relative d'une couche par rapport à l'autre et inversement proportionnelle à la distance qui les sépare.

Le coefficient de proportionnalité qui relie la surface, la vitesse et la distance à la force de frottement est le coefficient de viscosité calculé à partir de la viscosité dynamique en Pa.s. Ce coefficient varie en fonction de la température et de la nature du fluide.

Le coefficient de viscosité dynamique divisé par la masse volumique du fluide conduit à la viscosité cinématique en m²/s (eq. 2.2).

$$v = \mu / \rho \quad (2.2)$$

Avec v , viscosité cinématique (m²/s)

μ , viscosité dynamique (Pa·s)

ρ , masse volumique (kg/m³)

Des mesures de viscosité dynamique des esters méthyliques ont été menées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée, en géométrie cône/plan.

Le protocole expérimental est présenté en annexe 2. Les viscosités cinématiques ont été calculées selon l'équation 2.2. Les valeurs sont présentées dans le tableau 2.6.

	Viscosité cinématique à 20°C (m ² /s)	Viscosité dynamique à 20°C (mPa.s)
Caprylate de méthyle	2,4E-06	0,00209
Laurate de méthyle	5,9E-06	0,00510
Myristate de méthyle	8,8E-06	0,00756
Palmitate de méthyle ^a	1,3E-05	0,01087
Stéarate de méthyle ^b	1,8E-05	0,01526
Oléate de méthyle	1,6E-05	0,01413
Linoléate de méthyle	1,3E-05	0,01185

^a Valeurs obtenus à 30°C

^b Valeurs obtenus à 50°C

Tableau 2.6 Viscosités à 50°C des esters méthyliques d'acide gras.

Précision de l'appareil : $\pm 0.2 \text{ m}^2/\text{s}$

On constate que parmi les esters saturés, une augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée entraîne une augmentation de la viscosité. Cette constatation s'explique par l'encombrement stérique des longues chaînes carbonées des esters qui ralentit leur mobilité. Par contre, avec les esters insaturés, on observe une diminution de la viscosité lorsque le degré d'insaturation de la chaîne croît. Vérifions si la viscosité du solvant a un effet sur la solubilisation des pré-polymères.

2.3.5 Influence de la viscosité des esters méthyliques sur le taux de solubilité des pré-polymères de résine époxy

La figure 2.8 représente les limites de solubilité des pré-polymères dans les esters méthyliques en fonction de la viscosité dynamique de ces derniers.

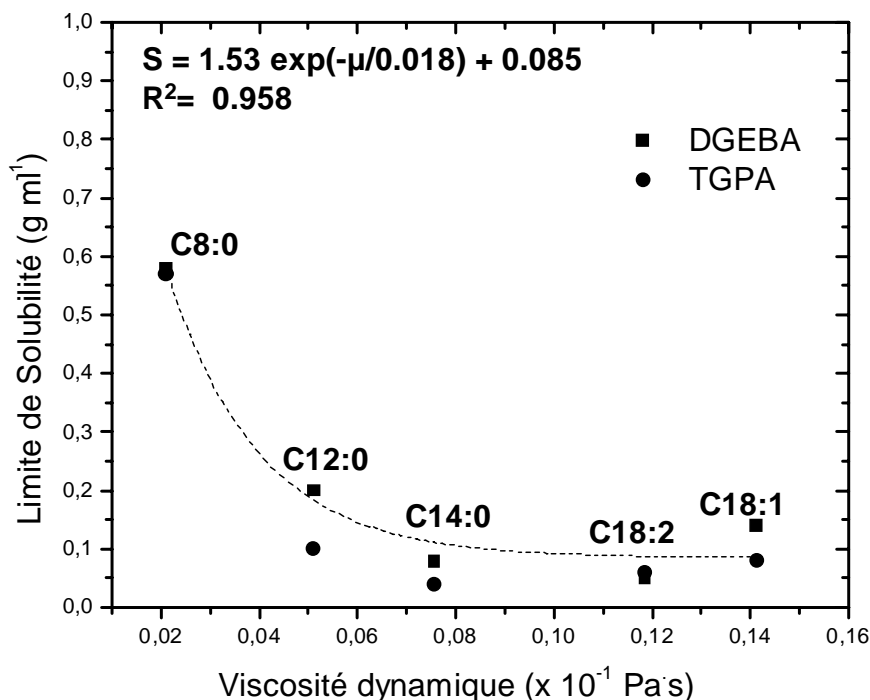


Figure 2.8 Limite de solubilité des pré-polymères de résine époxy en fonction de la viscosité dynamique du solvant.

Nous constatons qu'une faible viscosité du solvant, notamment en dessous de 0.005 Pa.s favorise une augmentation de la limite de solubilité. Ce phénomène peut s'expliquer par la mobilité réduite des molécules d'esters à longues chaînes carbonées (gêne stérique) à la surface du pré-polymère où la solubilisation est initiée.

En effet, les liquides de viscosités élevées correspondent aux molécules les moins mobiles et, par conséquent limitent les phénomènes de diffusion du soluté dans le solvant et les interactions soluté-solvant.

Les insaturations semblent augmenter la mobilité entre les molécules d'ester méthylique, car le linoléate de méthyle a une viscosité plus faible que l'oléate de méthyle. Cependant le taux de solubilité des pré-polymères plus important dans ce dernier.

Ainsi, d'autres paramètres, autres que les interactions solvant/solvant entrent en jeu dans les phénomènes de solubilisation comme les interactions soluté/solvant que nous allons caractériser qualitativement et quantitativement.

2.4 Etude des interactions Soluté / Solvant

2.4.1 Phénomènes de diffusion

La solubilisation entraîne un transfert de masse des molécules de la surface de soluté vers le solvant. Le principal mécanisme de transfert de masse est la diffusion, phénomène que l'on va étudier au travers de la solubilisation des pré-polymères de résine époxy dans les esters méthyliques d'acide gras.

Lorsqu'on s'intéresse au transfert de matière, on doit distinguer deux cas, un transfert au sein d'une même phase ou bien entre deux phases partiellement ou totalement immiscibles. En outre, chacune des phases peut être *mobile* ou *immobile*.

Une phase immobile signifie que le transport se fait uniquement par *diffusion moléculaire* au sein de la phase considérée. Il peut y avoir un mouvement d'ensemble des molécules, mais sans la présence d'agitation provoquant le brassage des agrégats avec une perte d'énergie mécanique et de quantité de mouvement. Dans le cas d'une phase mobile, le transport par diffusion des constituants n'est pas dû uniquement à la diffusion moléculaire mais aussi à la *diffusion turbulente*.

Il convient de préciser ces notions de diffusion moléculaire et turbulente.

a) Diffusion moléculaire

Les molécules sont animées d'un mouvement aléatoire si leur concentration dans un même milieu n'est pas homogène. Si on considère un plan normal à la direction du gradient de concentration d'un réactif A quelconque, il existe un flux de molécules A à travers ce plan. Pour des solutions diluées, la direction du déplacement de chacune des molécules A est indépendante des autres et donc de leur concentration. Il en résulte que dans un système où il existe un gradient de concentration et plus généralement un gradient de potentiel chimique, la fraction de molécules A traversant le plan normal au gradient est la même de chaque côté du

plan. Les molécules A se déplacent de la région à potentiel chimique élevé vers celle à potentiel chimique plus faible jusqu'à l'égalité des potentiels chimiques correspondant à l'équilibre thermodynamique.

b) Diffusion turbulente

Lorsqu'une phase animée d'un mouvement d'ensemble est telle qu'il existe un brassage des agrégats du fluide, le déplacement des molécules d'un constituant A quelconque est assimilable à un écoulement à flux diffusionnel.

Dans de nombreux cas, on pourra négliger, dans un premier temps, le flux diffusionnel par rapport au mode d'écoulement de l'ensemble. Dans certains cas, il est cependant nécessaire d'en tenir compte (cas des distributions de temps de séjour du fluide dans les réacteurs et échangeurs à garnissage, dans les colonnes à pulvérisation, dans les colonnes à bulles, etc.).

c) Évaluation du flux diffusionnel par les lois de Fick

Soit un mélange binaire formé des constituants A et B avec N_t et N_t^* désignant respectivement le flux massique total et le flux molaire total dans une direction yy' donnée. On définit deux vitesses barycentriques par les relations suivantes :

$$u = \frac{N_t}{\rho_t} \quad (2.3)$$

$$u^* = \frac{N_t^*}{C_t} \quad (2.4)$$

Avec :

$$\begin{aligned} \rho_t &= \rho_A + \rho_B \\ C_t &= C_A + C_B \\ \rho_t &= C_t \cdot M_t \end{aligned} \quad (2.5)$$

Dans les relations (2.3), (2.4), (2.5), ρ et C désignent la masse volumique et la concentration molaire. Les indices A et B sont relatifs aux constituants A et B, l'indice t représente les grandeurs totales. M_t désigne la masse molaire moyenne du mélange binaire au point considéré. u est la vitesse barycentrique massique et u^* la vitesse barycentrique molaire.

Le flux est la quantité de matière qui traverse une unité de surface normale à la direction de transport par unité de temps. Les flux diffusionnels sont définis par rapport à l'écoulement d'ensemble. Ils seront différents selon que l'écoulement d'ensemble est caractérisé par la vitesse barycentrique massique ou la vitesse barycentrique molaire. La lettre J désigne le flux diffusionnel partiel par rapport à la vitesse barycentrique u et I le flux diffusionnel par rapport à la vitesse barycentrique u*.

De manière générale, les flux diffusionnels sont donnés par les lois de Fick.

▪ **Première loi de Fick :**

Elle est valable pour un milieu à masse volumique constante :

$$J_A = -D_{AB} \cdot \rho_t \cdot \frac{dw_A}{dy} = -D_{AB} \cdot \frac{d\rho_A}{dy}$$

$$J_B = -D_{AB} \cdot \rho_t \cdot \frac{dw_B}{dy} = -D_{AB} \cdot \frac{d\rho_B}{dy}$$

$$J_A + J_B = 0$$

• **Deuxième loi de Fick :**

Elle est valable pour un milieu de concentration totale constante :

$$I_A^* = -D_{AB} \cdot C_t \cdot \frac{dx_A}{dy} = -D_{AB} \cdot \frac{dC_A}{dy}$$

$$I_B^* = -D_{AB} \cdot C_t \cdot \frac{dx_B}{dy} = -D_{AB} \cdot \frac{dC_B}{dy}$$

$$I_A^* + I_B^* = 0$$

Dans les relations précédentes w et x représentent respectivement le titre massique et le titre molaire.

Le coefficient D_{AB} (de dimension L^2T^{-1}) est le coefficient de diffusion ou diffusivité du mélange binaire constitué par les molécules A et B.

Dans le cas du flux diffusionnel moléculaire (milieu *immobile*) et pour des mélanges binaires gazeux idéaux ou des solutions liquides diluées, la diffusivité à une température et une pression donnée est pratiquement constante et en particulier indépendante de la composition du mélange binaire. Sa valeur peut être prévue théoriquement dans le cas de mélanges binaires gazeux à partir de la théorie cinétique des gaz. Pour les liquides, il existe des relations théoriques et semi-empiriques.

d) Corrélation de Wilke - Chang

Plusieurs corrélations ont été développées pour estimer les coefficients de diffusion dans une solution liquide. La corrélation de Wilke-Chang basée sur une relation semi empirique est une des plus utilisées (équation 2.6).

$$D = 7.4 \times 10^{-8} \frac{T(\Phi M)^{0.5}}{\mu \bar{V}_o^{0.6}} \quad (2.6)$$

Avec

V_o , volume molaire du soluté (cm^3/mol)

μ , viscosité dynamique en cP

T , température absolue en K

M , masse moléculaire du solvant

Φ est un « paramètre d'association » pour le solvant. La valeur recommandée pour l'eau est 2.26.

Le coefficient de diffusion binaire pré-polymère – ester méthylique (D) a été calculé par la corrélation de Wilke-Chang (équation 2.6), afin de pouvoir évaluer la capacité de transfert de masse propre au milieu solvant étudié. Le paramètre d'association (Φ) est pris égal à 1, selon les recommandations de Ruelle et coll. concernant les solvants non associatifs [17-20].

Les résultats présentés dans la figure 2.9 mettent en évidence une corrélation entre le coefficient de diffusion binaire et la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'ester méthylique:

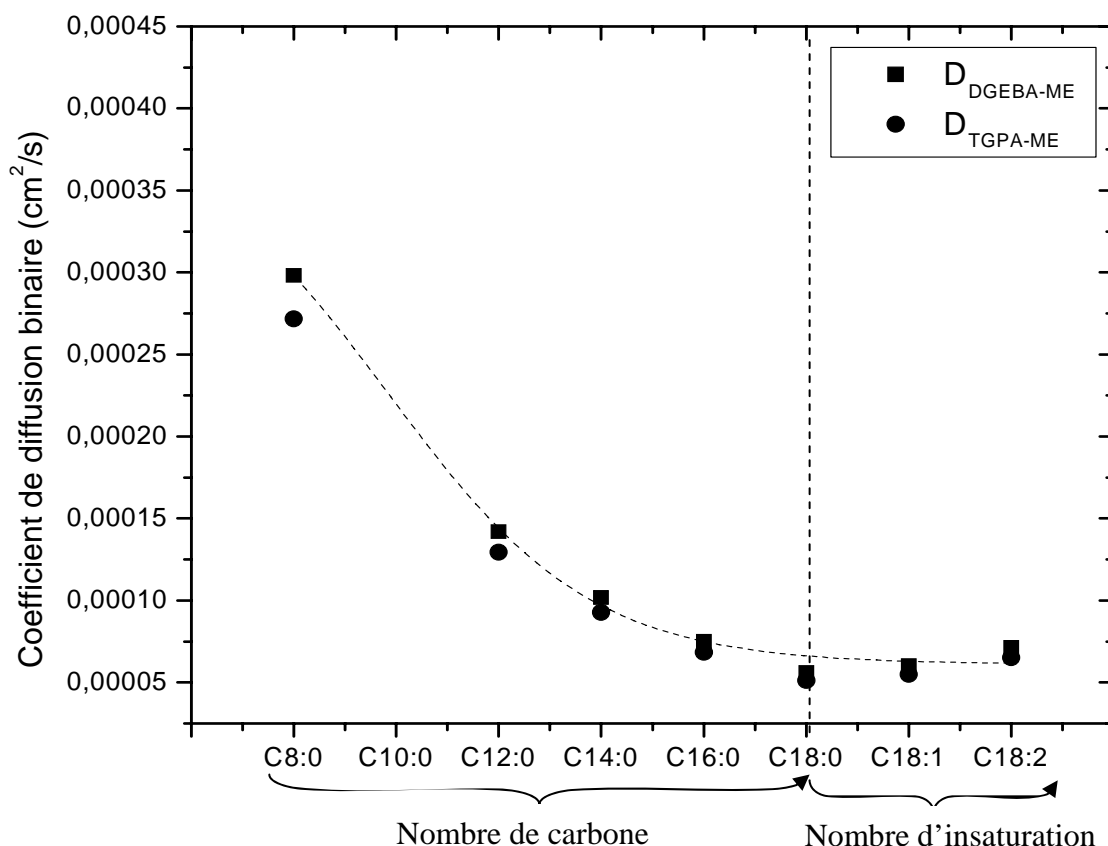


Figure 2.9 Coefficients de diffusion binaire calculés par la corrélation de Wilke-Chang en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'ester méthylique.

D'après la figure 2.9, le coefficient de diffusion binaire (D) des pré-polymères dans les esters méthyliques d'acide gras diminue rapidement avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'ester. L'encombrement stérique plus important pour les molécules à longue chaîne est à l'origine de la diminution du coefficient de diffusion binaire.

La diffusion du triglycidyl p-aminophénol (TGPA) est plutôt meilleure que la diffusion du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) au sein des esters à chaîne courte (figure 2.9). On remarque que l'écart entre les deux résines se réduit à partir du palmitate de méthyle pour tendre vers des paramètres de diffusion pratiquement égaux.

Les esters méthyliques à chaîne courte sont donc plus favorables au transport de masse et devront donc permettre une solubilisation plus aisée des pré-polymères. Vérifions cette hypothèse.

2.4.2 Influence des phénomènes de diffusion sur le taux de solubilité des pré-polymères de résine époxy.

Les limites de solubilité des pré-polymères de résine époxy dans les esters méthyliques d'acide gras en fonction des coefficients de diffusion des pré-polymères dans les esters sont présentées figure 2.10.

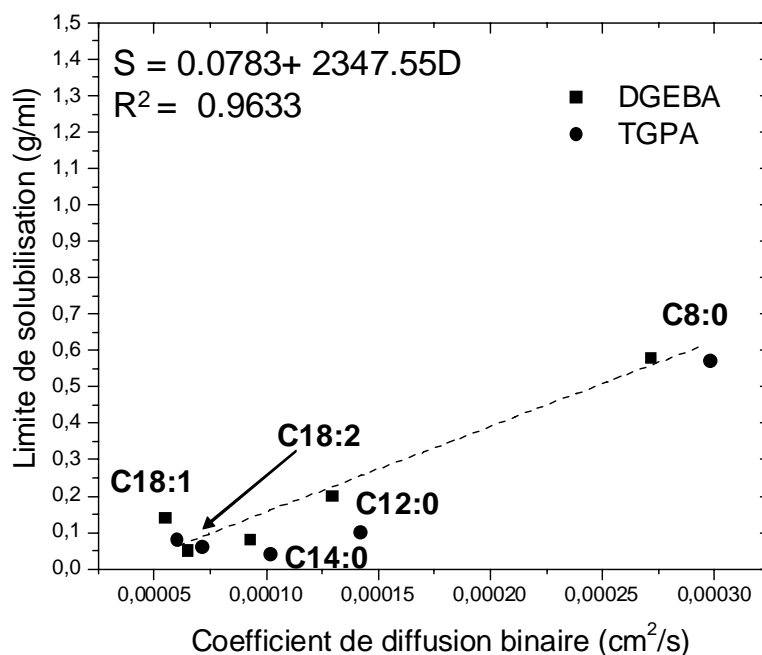


Figure 2.10 Limite de solubilité des pré-polymères de résine époxy en fonction du coefficient de diffusion binaire.

Nous observons que la limite de solubilité des deux pré-polymères croît plutôt linéairement avec le coefficient de diffusion binaire.

Nous confirmons donc que la solubilisation des pré-polymères est favorisée dans des esters méthyliques d'acide gras à chaînes courtes car dans ce cas les coefficients de diffusion binaires sont les plus élevés.

2.4.3 Forces interfaciales entre le pré-polymère et l'ester méthylique

La notion de tension d'interface joue un rôle prépondérant lorsque deux milieux différents entrent en contact sans se mélanger.

Les molécules dans une masse liquide s'arrangent de sorte que la répartition des forces de cohésion avec les molécules voisines donne une résultante nulle ce qui correspond à une situation énergétique favorable. Par contre, une molécule en contact avec l'air est dans un état énergétique défavorable car les interactions avec les molécules voisines ne s'équilibrent pas. Ce phénomène se traduit par la mesure de tension de surface.

Les forces de cohésion correspondent à des forces de Van der Waals. Si les molécules sont électriquement neutres et possèdent une distribution de charges non symétrique, il en résulte un moment dipolaire induit. A la surface du liquide en contact avec l'air, la distribution de charges est différente avec une résultante de force non nulle puisque les molécules de la surface n'ont pas suffisamment de molécules voisines pour équilibrer leurs charges. On est alors en présence de forces d'attraction entre molécules appelées tension de surface (figure 2.11).

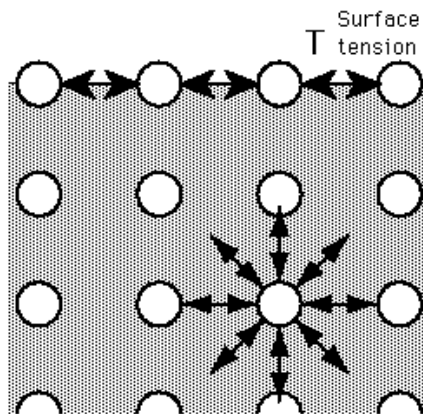


Figure 2.11 Tension de surface générée par les molécules à la surface d'un liquide en contact avec l'air.

L'évaluation de ces forces permet d'accéder à la tension de surface. La tension de surface est alors l'énergie à fournir pour augmenter la surface du liquide d'une unité.

$$\delta W = \gamma dA \quad (2.7)$$

On peut définir γ comme l'augmentation de l'énergie interne U ou de l'énergie libre G, associée à l'augmentation d'une surface :

$$\gamma = \left[\frac{\partial G}{\partial A} \right]_{T,V,n} \quad (2.8)$$

avec n, le nombre de molécules et V, le volume total. [21]

A l'exception du mercure, l'eau est le liquide qui possède la tension superficielle la plus élevée grâce à sa capacité particulière à créer de nombreuses liaisons hydrogène. A température ambiante, la tension superficielle de l'eau s'élève à 72,8 mN/m. En général, un agent de surface (molécules tensioactives) permet de diminuer la tension superficielle.

Les paramètres physicochimiques qui contrôlent les aspects thermodynamiques de la mouillabilité des surfaces tels que la tension de surface et la tension interfaciale ont été étudiés par Zisman, Fowkes et Paday [22,23].

Avant d'interpréter les résultats obtenus, il convient de rappeler la méthode utilisée pour mesurer ces tensions superficielles et interfaciales.

Méthode de la lame de Wilhelmy :

Il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées pour mesurer les tensions d'interface et de surface. Cette méthode développée par Wilhelmy en 1863 [24] consiste à plonger une lame en platine dans le liquide étudié (Figure 2.12). Les forces s'exerçant sur la lame en partie immergée sont égales au produit du périmètre de la lame par la tension de surface.

On note :

$$\gamma \cos(\theta) = \frac{W_{TOTAL} - (W_{PLATE} - b)}{2l} \quad (2.9)$$

Avec :

γ , la tension de surface,
 θ , l'angle de contact,
 W_{TOTAL} , la masse totale du liquide et de la lame,
 W_{LAME} , la masse de la lame,
 b , la force de flottation
et l la longueur de la lame.

Le numérateur dans l'équation représente le changement de masse de la lame quand elle entre en contact avec le liquide.

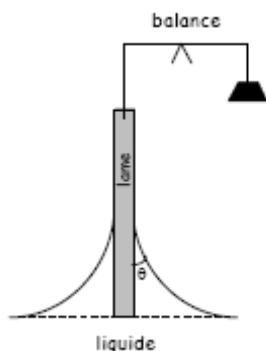


Figure 2.12 Lame de Wilhelmy

Lorsqu'une lame mince est plongée dans un liquide, un ménisque se forme autour de la lame (Figure 2.12). Le bilan des forces verticales montre que le poids, w , du ménisque supporté par la lame correspond à la composante verticale de la tension de surface $\gamma \cos \theta$, conformément à l'équation 2.9.

La procédure suivie pour les mesures est détaillée en annexe 2.

Des mesures de tensions interfaciales entre les pré-polymères de résine époxy et les esters méthyliques ont été réalisées à 25°C, sauf celle du stéarate de méthyle qui a été faite à 50°C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.6.

Système diglycidyl éther de bisphénol A – ester méthylique	Tension interfaciale (mN/m)			
	1	2	3	Moyenne (+/- 0.08)
Ester méthylique de colza	0,75	0,73	0,71	0,73
Ester méthylique de tournesol	1,2	1,26	1,2	1,22
Ester méthylique de coprah	0,84	0,71	0,84	0,79
Caprylate de méthyle	0.41	0.41	0.45	0.42
Laurate de méthyle	0.41	0.51	0.41	0.48
Myristate de méthyle	0,16	0,18	0,2	0,18
Oléate de méthyle	0.14	0.14	0.18	0.15
Stéarate de méthyle	0	0	0	0
Linoléate de méthyle	0,79	0,81	0,77	0,79

Système Triglycidyl p-aminophénol – ester méthylique				
Ester méthylique de colza	1,52	1,5	1,46	1,49
Ester méthylique de tournesol	1,12	1,06	1,09	1,09
Ester méthylique de coprah	0	0	0	0
Caprylate de méthyle	2,09	2,01	2,13	2,08
Laurate de méthyle	0,93	0,91	0,91	0,92
Myristate de méthyle	1,32	1,3	1,28	1,3
Oléate de méthyle	0	0	0	0
Stéarate de méthyle	1,73	1,79	1,71	1,74
Linoléate de méthyle	1,26	1,22	1,26	1,25

Tableau 2.6 Mesure des tensions interfaciales à l'aide d'un tensiomètre à lame de Wilhelmy. Ecart type : +/- 0.2mN/m, Précision : +/- 0,02mN/m.

Les systèmes soluté/solvant qui présentent une tension interfaciale nulle correspondent à une solubilisation totale du soluté à l'interface. Dans les autres cas, les tensions interfaciales sont très peu élevées, ce qui signifie que la résistance du pré-polymère à se solubiliser dans l'ester n'est pas très importante. Les pré-polymères tendent donc à se solubiliser assez facilement dans tous les esters méthyliques d'acide gras, y compris ceux issus de la transestérification des huiles de colza, de tournesol ou coprah dont les compositions sont données dans l'annexe 2.

2.4.4 Les paramètres de Hansen

Les forces non-covalentes jouent un rôle important dans les interactions soluté/solvant. Elles sont décrites dans la littérature selon différents modèles faisant intervenir des paramètres de solubilité. A titre d'exemple, dans l'industrie, ces paramètres sont utilisés pour sélectionner des solvants et pour prédire la compatibilité entre polymères.

En 1916, Hildebrand a proposé pour la première fois une théorie basée sur le lien entre la solubilité et l'énergie interne du solvant et du soluté. Pour cela, l'utilisation d'un paramètre de solubilité (δ) est préconisée, la polarité de la molécule et les interactions spécifiques n'étant pas prises en compte. Cette théorie stipule que les forces d'interactions sont les plus élevées lorsque les molécules sont soumises à la même énergie interne, pour une chaleur de mélange qui tend vers zéro. Le rapport de l'énergie interne/volume molaire noté

E/V (cm^3/mol) correspond à la densité d'énergie de cohésion (DEC), V étant la masse moléculaire divisée par la masse volumique. Par définition, le paramètre de solubilité de Hildebrand est égal à la racine carrée de la valeur de la DEC. [25,26]

$$\delta = DEC^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{\Delta E}{V} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{\Delta H - RT}{V} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

avec

δ , Paramètre de solubilité de Hildebrand (cal/cm^3)^{1/2}

T , Température absolue (K)

R , Constante universelle des gaz parfaits ($\text{cal}/\text{mol K}$)

V , volume molaire (cm^3/mol)

H , enthalpie de vaporisation (cal/mol)

E , énergie de vaporisation (cal/mol)

On définit la DEC comme étant l'énergie qui assure la cohésion de l'ensemble des molécules pour une unité de volume de liquide ou solide. La DEC s'exprime en calories par unité de volume ou bien en MPa et le paramètre de solubilité de Hildebrand δ en $\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ sachant que $1 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2} = 2.05 \text{ MPa}^{1/2}$.

D'après la théorie d'Hildebrand, la dissolution est effective quand un soluté est entouré d'un solvant dont sa valeur de DEC est similaire à celle du soluté. En l'état, ce paramètre δ est de peu d'utilité pratique.

Hansen, profitant du développement de l'informatique des années 60 a eu l'idée de scinder ce paramètre δ global en 3 de ses composantes principales. Ainsi, Hansen [27, 28] a été un pionnier dans le concept de l'énergie totale de cohésion prenant en compte trois types d'interactions intermoléculaires selon l'équation 2.10 : une interaction non-polaire dite force de dispersion de London (δ_d), une interaction polaire (δ_p) correspondant à la force polaire de Keesom (entre dipôles permanents) et une interaction due aux liaisons hydrogène (δ_h) selon l'équation (2.11). Les forces de Debye (entre dipôles induits) toujours faibles en valeur absolue sont négligées.

$$\delta = \left[\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \right]^{1/2} \quad (2.11)$$

Hansen a proposé un espace à trois dimensions (figure 2.13) dans lequel toutes les substances solides et liquides peuvent être positionnées.

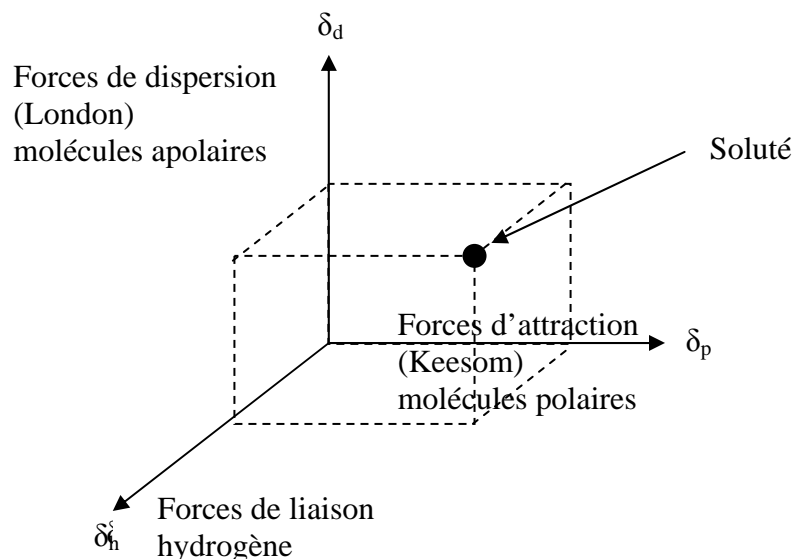


Figure 2.13 Représentation tridimensionnelle des paramètres de solubilité de Hansen.

Les composés qui ont des paramètres de Hansen similaires ont une grande affinité. Le degré d'affinité va conditionner l'importance de leurs interactions. Cette corrélation n'existe pas pour le paramètre de solubilité global de Hildebrand défini par l'équation 2.10. Par exemple, l'éthanol et le nitrométhane ont des paramètres globaux de solubilité de Hildebrand similaires (respectivement 26.1 et 25.1 $\text{MPa}^{1/2}$), sans avoir d'affinité particulière. L'éthanol est soluble dans l'eau ce qui n'est pas le cas du nitrométhane [27]

Les paramètres de solubilité d'un grand nombre de solvants ont déjà été déterminés et compilés par Barton [25,26].

2.4.4.1 Description des paramètres de Hansen

Les interactions « non-polaires », correspondant à la composante δ_d , concernent l'ensemble des molécules puisqu'elles sont dues aux atomes qui les constituent. En effet, une molécule non polaire possède aussi des électrons qui peuvent causer un déséquilibre

momentané de la distribution des charges dans les molécules avoisinantes, induisant ainsi un moment dipolaire temporaire. Même s'ils changent constamment, ces dipôles induits génèrent des forces d'attraction d'autant plus grandes que le poids moléculaire est élevé (nombre d'électrons élevés). Pour les hydrocarbures aliphatiques saturés, par exemple, les interactions de London constituent la seule interaction attractive, ce qui se traduit par une énergie de vaporisation équivalente à l'énergie de cohésion. [28]

Le second paramètre de solubilité partiel δ_p est lié aux interactions polaires, hors liaison hydrogène. Il existe entre les molécules polaires des forces d'attraction électrostatique, le pôle positif de l'une attirant le pôle négatif d'une autre. Les interactions liées à des forces d'orientation entre dipôles permanents sont appelées forces de Keesom.

Le troisième paramètre de solubilité partiel δ_h est lié aux interactions mettant en jeu une liaison hydrogène entre un atome d'hydrogène doté d'une charge partielle positive et un atome fortement électronégatif.

Toutes ces forces d'attraction peuvent être classées en fonction de leur intensité.

Force des liaisons hydrogènes > Force de London > Force de Keesom.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer les paramètres de Hansen.

La première méthode est expérimentale. Elle consiste à utiliser des paramètres de Hansen déjà connus pour un groupe de solvants.

La deuxième méthode dite théorique consiste à calculer les paramètres de solubilité de Hansen du composé grâce à la contribution des groupements fonctionnels qui composent la structure chimique de la molécule. Cette méthode a été décrite par Barton [25, 26] et développée par Van Krevelen [29], Beerbower [30], Hansen et Beerbower [31], d'après les travaux de Fedors et Archer [32, 33].

La détermination des paramètres de Hansen des esters méthyliques d'acide gras et des pré-polymères d'acide gras a été réalisée selon les deux méthodes.

2.4.4.2 Détermination des paramètres expérimentaux de Hansen

La méthode expérimentale nécessite de sélectionner environ 40 solvants appartenant à des familles de composés différentes et dont les paramètres de Hansen sont connus (tableau 2.7) [28]. Des tests de solubilité des esters méthyliques et des pré-polymères de résine époxy ont été réalisés dans les 40 solvants choisis. Le protocole opératoire des essais de solubilisation est fourni en annexe 2. Chaque solvant est alors représenté dans un espace tridimensionnel par un point dont les coordonnées sont les trois paramètres de Hansen.

solvants	δ_{dS}	δ_{pS}	δ_{hS}	solvants	δ_{dS}	δ_{pS}	δ_{hS}
2-méthylpropanol	15,1	5,7	16	1,2-propanediol	18,4	6,3	13,7
dibenzyléther	17,4	3,7	7,4	quinoléine	19,4	7	7,6
trichloréthylène	18	3,1	5,3	cyclohexane	16,8	0	0,2
éthylformate	15,5	7,2	7,6	alcool benzylique	18,4	6,3	13,7
				4-méthyl-2-			
butylacétate	15,8	3,7	6,3	pentanone	15,3	6,1	4,1
acétophénone	19,6	8,6	3,7	2-nitropentane	16,2	12,1	4,1
Diéthylèneglycol	17,8	0	0,6	formamide	17,2	26,2	19
Tétrachlorure de							
carbone	14,3	0	0	1,4-dioxane	19	1,8	7,4
2, 2,4-							
triméthylpentane	15,5	0	0	pentane	14,5	0	0
éthanolamine	15,1	3,7	6,3	butoxyéthanol	16	5,1	12,3
octane	19	7,4	4,1	isopentylacétate	15,3	3,1	7
				1-méthyl-2-			
isobutylacétate	17,8	6,3	5,1	pyrrolidinone	18	12,3	7,2
1,2dichloroéthane	19,2	6,3	3,3	acétone	15,5	10,4	7
cyclohexanone	16	4,7	10,6	2-propanol	15,8	6,1	16,4
1,2-							
propylènegcarbonate	15,8	5,3	7,2	dibutylamine	15,6	3,7	7,2
1,2-dichlorobenzène	16,6	8,2	7,4	éthylbenzène	17,8	1	3,1
2-éthoxyéthylacétate	19,4	7	7,6	chloroforme	17,8	3,1	5,7
éthylacétate	16	0	0	toluène	18	1,4	2
isophorone	16,8	0	0,2	dodécane	16	0	0
méthylcyclohexane	16	0	0				

Tableau 2.7 Liste des solvants utilisés pour la détermination des paramètres de solubilité de Hansen des pré-polymères de résines époxy et des esters méthyliques d'acide gras.

Les solvants capables de solubiliser le soluté étudié sont notés en bleu, les autres sont représentés en rouge (figure 2.14 (a)).

On définit alors une sphère de solubilité qui inclut l'ensemble des points bleus sans exception et qui est caractérisée par quatre paramètres : les 3 coordonnées du centre et son rayon. (Figure 2.14 (b)). Le modèle sphérique permet de calculer les coordonnées du centre de la sphère correspondant aux composantes δ_{dP} , δ_{pP} et δ_{hP} du soluté P à l'aide des équations suivantes.

$$\delta_{dP} = \frac{\sum_{s=1}^N \delta_{ds}}{N} \quad \delta_{pP} = \frac{\sum_{s=1}^N \delta_{ps}}{N} \quad \delta_{hP} = \frac{\sum_{s=1}^N \delta_{hs}}{N} \quad (2.12)$$

δ_{dP} , δ_{pP} et δ_{hP} désignent respectivement, la composante de dispersion, la composante polaire ainsi que celle relative aux liaisons hydrogènes de la molécule P. Elles représentent les paramètres de solubilité de Hansen. N est le nombre total de solvants utilisés pour solubiliser la molécule.

Le volume de solubilité prenant en compte tous les solvants du soluté, le rayon de la sphère correspond à la distance maximale entre un point bleu (le solvant le plus éloigné du centre de la sphère capable de solubiliser P) et le centre de la sphère.

$$R = \text{Max} \sqrt{4(\delta_{ds} - \delta_{dP})^2 + (\delta_{ps} - \delta_{pP})^2 + (\delta_{hs} - \delta_{hP})^2} \Big|_{s=1}^N \quad (2.13)$$

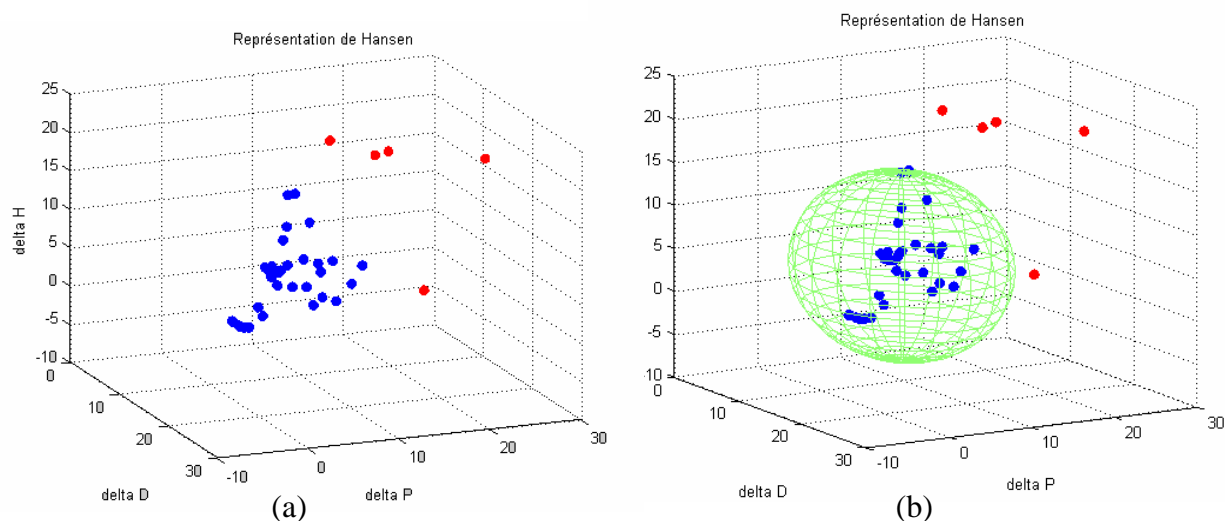


Figure 2.14 Obtention de la sphère de solubilité de Hansen (a) représentation des 40 solvants capable (en bleu) ou non (en rouge) de solubiliser le soluté (b) construction de la sphère.

Ainsi, en positionnant à l'intérieur ou hors de la sphère, n'importe quel solvant non testé dont on connaît les paramètres de solubilité, on peut prévoir son efficacité. Il est alors possible de trier les solvants potentiels en fonction de la distance les séparant du centre de la sphère. Les plus proches du centre, donc du soluté, sont ceux qui thermodynamiquement ont le plus de chance de donner une solution stable. Les paramètres de Hansen des esters méthyliques d'acide gras sont présentés dans le tableau 2.8. La sphère de solubilité obtenue pour les esters est représentée sur la figure 2.15.

Notons que les paramètres de solubilité de Hansen pour les mélanges d'esters méthyliques issus de l'huile de colza, de coprah ou de tournesol ont été calculés à l'aide de l'équation 2.14 définie ci-dessous :

$$\delta_{\text{mélange}} = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2 + \dots \quad (2.14)$$

où ϕ est la fraction volumique d'un composé dans le mélange

	Caprylate de méthyle C8 :0	Laurate de méthyle C12 :0	Myristate de méthyle C14 :0	Palmitate de méthyle C16 :0	Stéarate de méthyle C18 :0	Oléate de méthyle C18 :1	Linoléate de méthyle C18 :2	EM de colza	EM de coprah	EM de tournesol
rayon de la sphère	25,57	25,57	25,57	25,57	25,57	25,57	25,57	25,57	25,57	25,57
centre δ_d	16,86	16,86	16,86	16,86	16,86	16,86	16,86	16,86	16,86	16,86
de la δ_p	4,45	4,45	4,45	4,45	4,45	4,45	4,45	4,45	4,45	4,45
sphère δ_h	5,58	5,58	5,58	5,58	5,58	5,58	5,58	5,58	5,58	5,58

Tableau 2.8 Caractéristiques des sphères de solubilité des esters méthyliques étudiés.

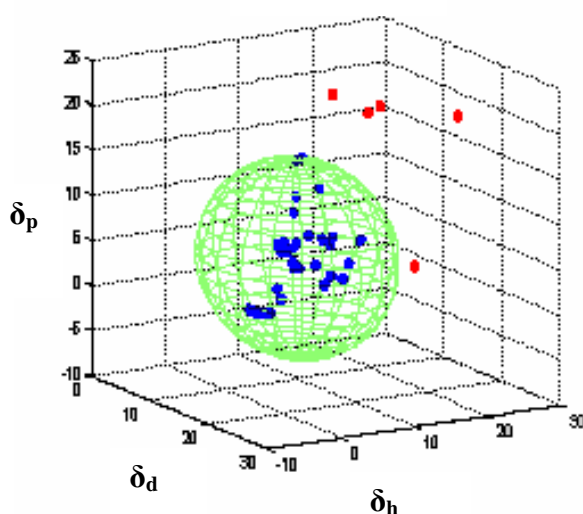


Figure 2.15 Sphère de Hansen construite pour les esters méthyliques d'acide gras.

Le tableau 2.8 montre que les paramètres de Hansen sont identiques quels que soient l'ester méthylique d'acide gras ou les mélanges, issus des huiles de coprah, tournesol et colza car les sphères de solubilité construites sont semblables. On peut donc en déduire un manque de sensibilité de la méthode utilisée quand il s'agit de molécules issues d'une même famille de composés. On aurait pu s'attendre à une variation du paramètre de dispersion δ_d en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée mais ce paramètre reste inchangé.

Les figure 2.16 (a) et (b) représentent les sphères et les paramètres de solubilité du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) et du triglycidyl p-aminophénol (TGPA) que nous avons obtenus.

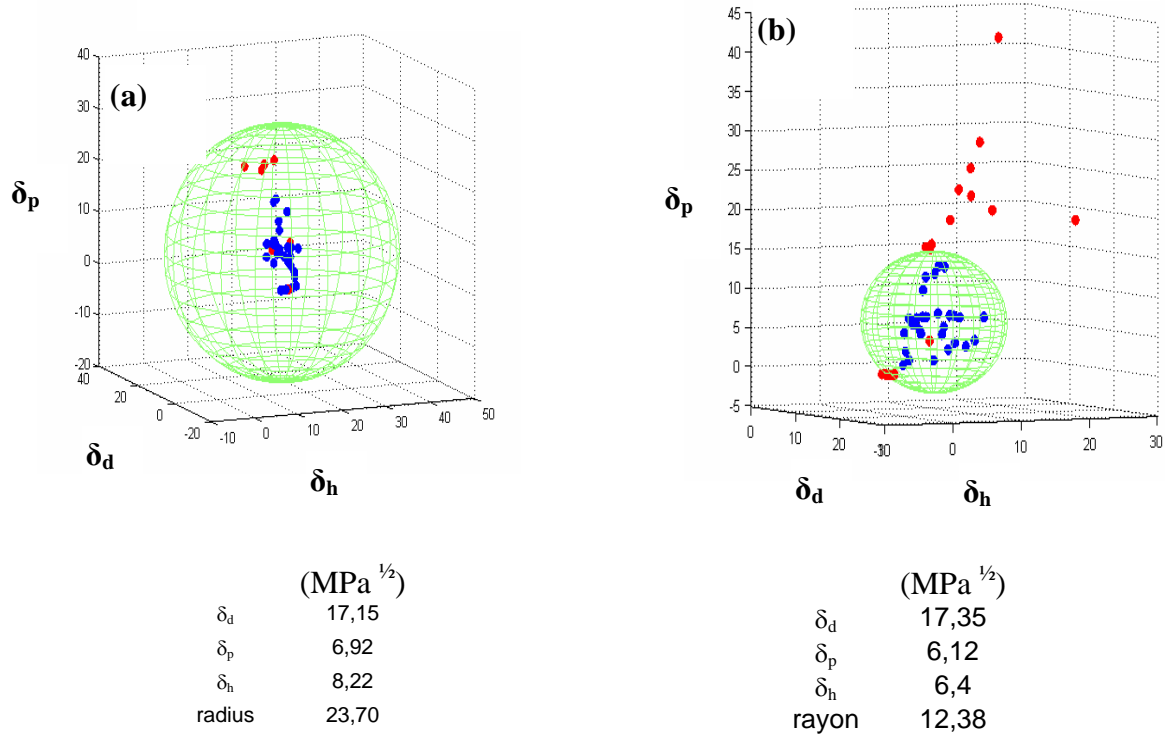


Figure 2.16 Paramètres de solubilité de Hansen des pré-polymères de résines époxy :
(a) Bisphénol A diglycidyl éther, (b) Triglycidyl p-aminophénol

Nous constatons que le rayon de la sphère de solubilité du diglycidyl éther de bisphénol A est presque le double du rayon de la sphère du triglycidyl p-aminophénol. Ceci signifie que le premier pré-polymère (DGEBA) pourra être solubilisé par un nombre plus important de solvants que le second (TGPA).

La superposition des sphères de solubilité des pré-polymères de résine époxy et des esters méthyliques montre que les sphères des pré-polymères sont contenues dans la sphère des esters méthyliques (figures 2.17 (a) et (b)).

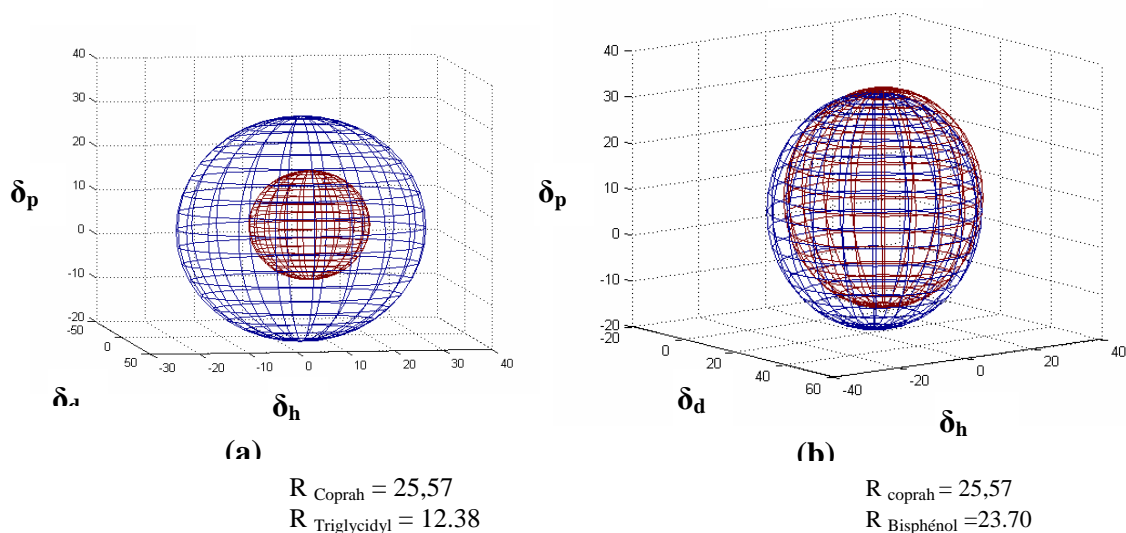


Figure 2.17 Superposition des sphères de Hansen des esters méthyliques d'acide gras et des résines époxy. (a) ester méthylique et Triglycidyl p-aminophénol (b) ester méthylique et diglycidyl éther de bisphénol A

D'après la théorie de Hansen sur la superposition des sphères de solubilité, les pré-polymères de résine époxy devraient se dissoudre complètement dans l'ensemble des esters méthyliques étudiés.

Or, la miscibilité en toute proportion n'est pas observée expérimentalement (tableau 2.3). Les 40 solvants utilisés n'ont donc pas suffi pour différencier les esters méthyliques en fonction de leur longueur de chaînes carbonées. La méthode de Hansen a donc ses limites : elle n'est pas sensible aux variations de longueur de la chaîne de l'ester. C'est pourquoi, il nous a semblé judicieux d'utiliser la méthode de contribution des groupes pour calculer les paramètres théoriques de Hansen.

2.4.4.3 Détermination des paramètres théoriques de Hansen.

Les paramètres de Hansen peuvent également être déterminés de façon théorique par la méthode de contribution des groupes.

Les paramètres de Hansen des esters méthyliques ont été ainsi calculés par la méthode proposée par Van Krevelen [27, 29]. Le tableau avec les contributions des différents groupes est donné en annexe 2.

La théorie de Hansen stipule que tout solvant d'un soluté doit être contenu dans la sphère de solubilité du soluté. Comme il est impossible de déterminer le rayon de la sphère à l'aide d'une telle méthode théorique, il nous a paru intéressant de calculer les distances entre les centres des sphères des esters méthyliques et des pré-polymères de résine époxy selon la formule :

$$D = [(\delta_{dS} - \delta_{dP})^2 + (\delta_{pS} - \delta_{pP})^2 + (\delta_{hS} - \delta_{hP})^2]^{1/2} \quad (2.15)$$

Avec P, soluté et S, solvant

Contrairement aux résultats obtenus avec la méthode expérimentale, la méthode de contribution des groupes a conduit à des valeurs de paramètres de Hansen différentes selon l'ester (Tableau 2.9). Cette méthode semble donc plus adaptée à notre étude comparée à la méthode expérimentale de détermination de paramètres de Hansen.

Dans la série, stéarate de méthyle, oléate de méthyle et linoléate de méthyle, le nombre d'insaturations entraîne une faible augmentation des valeurs de δ_p , car les électrons π génèrent une polarité légèrement accrue de la molécule.

	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	Distance entre centres : Ester méthylique/ diglycidyl éther de Bisphénol A	Distance entre centres : Ester méthylique/ Triglycidyl p- aminophénol
Ester méthylique de colza*	14,76	1,35	4,15	15,38	16,42
Ester méthylique de coprah*	12,89	1,49	4,07	16,95	15,50
Ester méthylique de tournesol*	16,06	1,49	4,55	14,52	14,75
Caprylate de méthyle	16,58	2,4	5,85	13,09	13,09
Laurate de méthyle	16,54	2,06	5,43	13,53	13,55
Myristate de méthyle	16,51	1,81	5,08	13,88	13,90
Palmitate de méthyle	16,48	1,61	4,8	14,16	14,19
Stéarate de méthyle	16,46	1,45	4,56	14,40	14,43
Oléate de méthyle	16,45	1,49	4,61	14,35	14,38
Linoléate de méthyle	16,45	1,53	4,67	14,29	14,32
diglycidyl éther de Bisphénol A	21,9	13,58	10,09	-	-
Triglycidyl p-aminophénol	22,84	12,69	10,98	-	-

* D'après la règle de mélange de Van der Waals.

Tableau 2.9 Paramètres de Hansen des esters méthyliques d'acide gras calculées par la théorie de contribution des groupes.

On observe que la longueur de la chaîne hydrocarbonée a une incidence principalement sur les paramètres de polarité et de liaison hydrogène (δ_p et δ_h) (Figure 2.18). Conformément à nos attentes, la composante polaire δ_p des esters méthyliques est faible contrairement à celle des pré-polymères de résine époxy. De plus, les δ_p des esters évoluent très peu car le moment dipolaire des molécules d'esters résulte essentiellement du moment dipolaire du groupement carbonyle [8-12].

La capacité à former des liaisons hydrogène est assez faible du fait de l'absence d'atomes d'hydrogène suffisamment électropositifs et de l'appartenance des atomes d'oxygènes à une fonction ester. Elle diminue avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée des esters méthyliques. Cependant, cette variation reste faible, ce qui peut être interprété par le fait que la solubilisation des esters méthyliques sera davantage gouvernée par des interactions autres que les liaisons hydrogène, à savoir des interactions de type dispersif ou de Debye.

En effet, le tableau 2.9 met en évidence que les interactions de dispersion sont les forces attractives les plus importantes pour les esters et pour les pré-polymères. La force de ces interactions est liée à la polarisabilité des molécules. Dans notre cas, les 2 pré-polymères possèdent des cycles aromatiques hautement polarisables ce qui explique les valeurs élevées de δ_d . Dans le cas des esters méthyliques, la polarisabilité des molécules est similaire quelle que soit la longueur de la chaîne carbonée, ce qui justifie la faible variation de δ_d observée.

En outre, la négligence faite sur les liaisons de Van der Waals de type Debye conduit une certaine proportion d'anomalie de l'ordre de 10 à 20% [34] ce qui implique qu'un liquide situé à la limite du volume de solubilité n'est pas toujours solvant. Cette anomalie est d'autant plus élevée que l'on se rapproche de la zone limite de la sphère de solubilité.

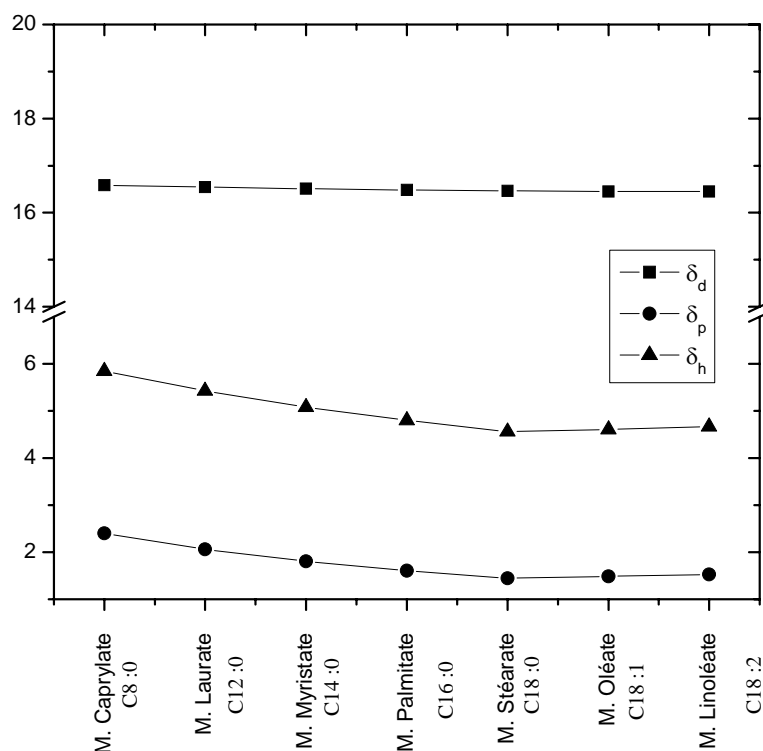


Figure 2.18 Paramètres de Hansen obtenus par la méthode de contribution des groupes en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des esters méthyliques.

Analysons maintenant l'effet des distances entre les points correspondant aux esters méthyliques et ceux correspondant aux pré-polymères dans l'espace tridimensionnel de Hansen sur le taux de solubilisation des pré-polymères dans les esters méthyliques.

2.4.4.4 Influence des distances entre les centres des sphères de solubilité des esters méthyliques et des pré-polymères sur le taux de solubilité des pré-polymères.

La figure 2.19 ci-dessous montre que la distance entre les paramètres de solubilité de Hansen des esters et des pré-polymères est corrélée à la limite de solubilité des pré-polymères.

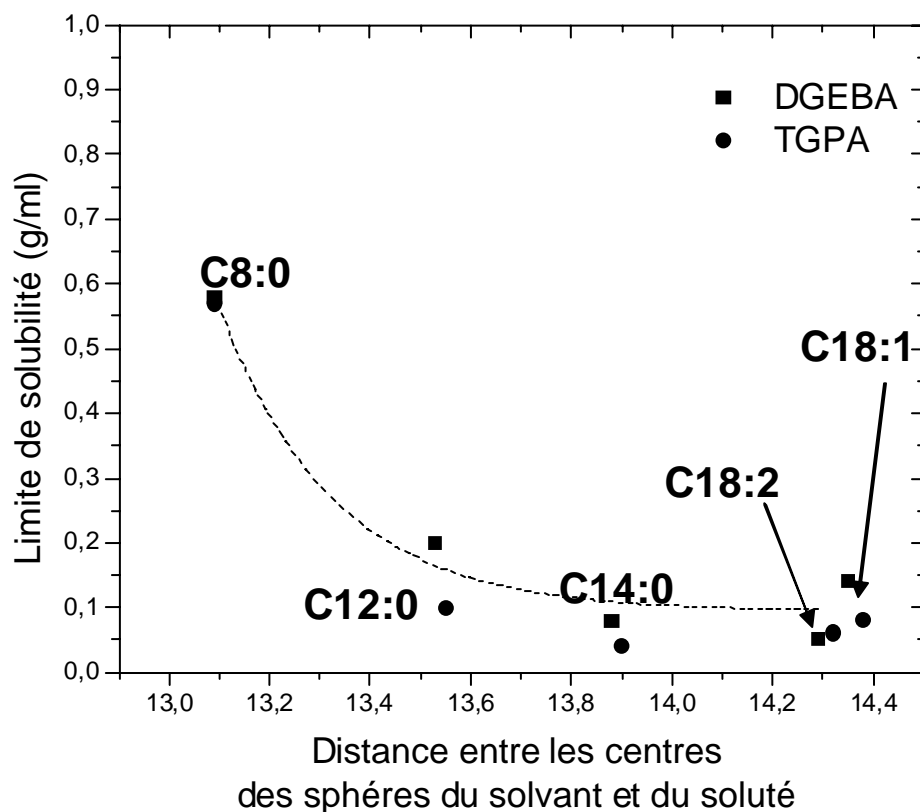


Figure 2.19 Limites de solubilisation dosées par HPLC en fonction de la distance entre les sphères de solubilité de Hansen (solvant / soluté).

Une limite de solubilité accrue se traduit par une distance réduite entre les centres des sphères de solubilité soluté-solvant. Cette distance diminue exponentiellement au fur et à mesure que la chaîne carbonée des esters méthyliques s'allonge. Les distances les plus grandes sont obtenues entre les pré-polymères et les esters méthyliques avec 18 atomes de carbone sur la chaîne carbonée (Tableau 2.9).

Par contre, la distance entre les centres des sphères de solubilité varie peu avec le nombre d'insaturations de la molécule d'ester alors que la limite de solubilité décroît.

La méthode de Hansen n'est donc pas suffisamment sensible pour prédire le pouvoir solvant d'un point de vue quantitatif. Avec un système simplifié à 3 paramètres, la méthode ne permet qu'une évaluation qualitative : le liquide solubilise ou non la substance à dissoudre. Pour connaître la concentration maximale d'un soluté dans un solvant, il faudrait impliquer

les 4 types de forces intermoléculaires et tenir compte des effets acide-base au sens de Lewis [34].

2.4.5 La Dispersion Dynamique de Lumière (DDL)

Selon la théorie de Hansen, les esters méthyliques d'acide gras ont le pouvoir de solubiliser les pré-polymères de résines époxy. Cependant, la solution résultante peut rester stable ou évoluer dans le temps vers une séparation de phases. Une séparation de phases a lieu lorsque les interactions attractives soluté/soluté sont plus fortes que les interactions attractives soluté/solvant. Pour caractériser le mode de solubilisation des pré-polymères par les esters méthyliques, nous avons mis en oeuvre la granulométrie optique.

La granulométrie optique permet de déterminer la forme et la distribution de tailles de petites particules en suspension (de quelques dizaines de nanomètres au millimètre).

Quand un rayon de lumière traverse une substance colloïdale, les particules ou les gouttes dispersent la lumière dans toutes les directions. Si la lumière est cohérente (une phase) et monochromatique, comme celle d'un laser, il est possible d'observer des variations d'intensité de la lumière dispersée avec l'utilisation d'un détecteur du type photomultiplicateur.

Ces fluctuations sont dues au mouvement thermique aléatoire (Brownien) et à la variation des distances entre les particules. L'interférence constructive et destructive de la lumière dispersée par des particules voisines donne comme résultat la fluctuation de l'intensité dans le plan du détecteur. L'analyse de la fluctuation de l'intensité en fonction du temps se traduit par un coefficient de diffusion des particules. En utilisant l'équation de Stokes-Einstein (équation 2.16), on peut alors en déduire le rayon hydrodynamique et le diamètre des particules.

$$\text{Avec} \quad D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (2.16)$$

k, Constante de Boltzmann ($1,3807 \times 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{K} \cdot \text{s}^2$)

T, Température (K)

η , Viscosité dynamique du colloïde ($\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$)

R, rayon hydrodynamique des particules (m)

D, Diffusion des particules (m^2/s)

L'outil « optique » utilise une longueur étalon de l'ordre du dixième de micromètre (spectre visible : $\lambda=0,4-0,7\mu m$). Différents cas se présentent selon que l'on s'intéresse à des particules dont la taille est largement supérieure à la longueur d'onde ($D \gg \lambda$), de l'ordre de la longueur d'onde ($D \approx \lambda$), ou inférieure à celle-ci ($D \ll \lambda$). Le choix de la longueur d'onde conditionne également l'état de surface ou la forme d'une particule. Une particule présentant des irrégularités de surface de l'ordre $\varepsilon=200nm$ (par rapport à une sphère parfaite) sera perçue comme étant de forme irrégulière aux courtes longueurs d'ondes de type ultraviolets ($\varepsilon/\lambda=1$, $\lambda=0,2\mu m$) et pratiquement assimilable à une sphère pour des ondes infrarouges ($\varepsilon/\lambda=0,01$, $\lambda=10\mu m$).

Quand les particules sont très petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière, l'intensité de la lumière dispersée est uniforme dans toutes les directions (Dispersion de Rayleigh). Pour des particules plus grandes, (avec un diamètre supérieur à 250 nm) l'intensité dépend de l'angle (dispersion de Mie) [35, 36]. Ainsi, les granulométries optiques utilisent des lois physiques différentes en fonction du domaine de tailles des particules pour lequel ils sont optimisés.

En règle générale, les particules solides sont le plus souvent *irrégulières* (sphères déformées, rugueuses), *non sphériques* (cristaux cubiques, agrégats, agrégats fractals, plaquettes, fibres...). La plupart des granulométries utilisées supposent que les particules à caractériser sont parfaitement sphériques ou proches de la sphéricité.

Compte tenu de la complexité des formes que peuvent prendre certaines particules, et de la nécessité de réduire le nombre de paramètres inconnus, on se contente le plus souvent de définir un diamètre moyen et un écart-type pour une population de particules données. Le diamètre moyen correspond au diamètre d'une particule sphérique avec une surface ou un volume équivalents.

La distribution est qualifiée de « monodisperse » lorsque l'écart type est très faible, de « polydisperse » lorsque l'écart type est important, de « monomodale » lorsqu'elle présente un seul pic (ex : « log-normale »), et de « multimodale » lorsqu'elle présente plusieurs pics ou plusieurs modes (ex : superposition de plusieurs distributions normales).

Si, statistiquement, les photons émis par la source (laser) sont diffusés par moins d'une particule, avant d'atteindre le détecteur, on est dans un régime de « diffusion simple ». Si les

photons sont diffusés successivement par plusieurs particules, on parle de «diffusion multiple». Dans ce régime, on peut considérer qu'il se produit une succession de diffusions simples (les particules diffusent indépendamment de la présence des autres). Ou si le milieu est très dense, les particules sont très proches les unes des autres et elles diffusent les photons de manière collective (comme un agrégat) ; on est alors dans un régime de « diffusion dépendante ». Le caractère multi-diffusif d'un milieu dépend de nombreux paramètres : la concentration volumique en particules, la distribution des diamètres, l'indice de réfraction relatif des particules, la longueur d'onde de l'onde incidente et l'épaisseur géométrique L du milieu (ie. traversée par l'onde avant d'atteindre le détecteur). Il existe très peu de granulomètres commerciaux pour les milieux multi-diffusifs et aucun pour les milieux où la diffusion dépendante domine.

Des mesures de Dispersion Dynamique de Lumière sur des solutions de pré-polymère de résine époxy dans un ester méthylique ont été effectuées. Le protocole expérimental décrit en annexe 2, est suivi de la présentation des mesures. La figure 2.20 présente la distribution de taille des particules présentes dans la solution « oléate de méthyle – DGEBA ».

Results

	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 1980	Peak 1: 2200	100,0	456
Pdl: 0,174	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Intercept: 0,800	Peak 3: 0,00	0,0	0,00

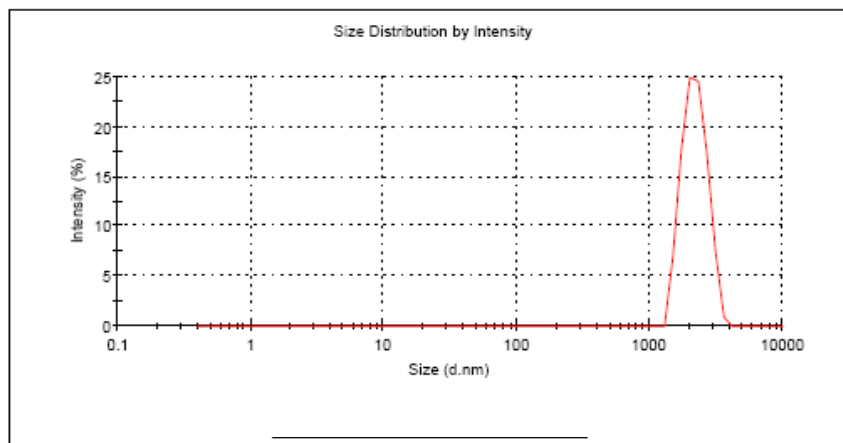


Figure 2.20 Distribution de taille des particules dans une solution saturée de DGEBA dans l'oléate de méthyle en Dispersion Dynamique de Lumière.

Les résultats obtenus ont permis d'identifier des particules solides de tailles variables dans les solutions préparées. Pour toutes les solutions, nous avons détecté la présence de

particules de tailles moyennes comprises entre 2-3 micromètres. Seule la solution de DGEBA dans le laurate de méthyle n'a pas donné de résultats quantifiables par DDL.

Toutefois, la présence de particules dans les échantillons est clairement identifiée ce qui signifie que les solutions sont en réalité des suspensions, avec des agrégats de pré-polymères de résine époxy non complètement solubilisés mais dispersés dans les esters méthyliques sous forme de particules.

On peut supposer que la solubilisation des pré-polymères de résine époxy par les esters méthyliques s'accompagne d'un phénomène d'agrégation des pré-polymères dans la phase liquide, conduisant à une dispersion du pré-polymère sous forme d'agrégats.

2.4.6 La Spectroscopie Infrarouge en milieu liquide.

Certaines interactions Soluté/Solvant peuvent être caractérisées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les interactions intermoléculaires spécifiques peuvent conduire à la formation de complexes soluté-solvant suivant un équilibre thermodynamique dont la dynamique de dissociation et d'échange peut être étudiée par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) bi- dimensionnelle (2D) [37-39]. Si les énergies mises en jeu sont de l'ordre de quelques $k_B T = 0.6$ kcal/mol à 25°C (k_B = constante de Boltzmann, T = Température absolue), la RMN ne peut pas distinguer les étapes d'échange trop rapide et ne peut offrir qu'une moyenne dynamique du système [39]. C'est pourquoi, Zheng et coll. [40] proposent l'écho-spectroscopie infrarouge vibrationnelle bidimensionnelle pour étudier les interactions phénol – benzène.

Pour étudier les interactions non-covalentes entre les pré-polymères de résine époxy et les esters méthyliques, nous avons opté pour la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier appliquée aux solutions correspondantes. La figure 2.21 montre le spectre obtenu pour la solution TGPA– oléate de méthyle, les autres spectres sont donnés dans l'annexe 2. Les spectres ont été réalisés à température ambiante et à des températures inférieures à 0°C afin de ralentir la dynamique d'échange entre le soluté et le solvant. Le dispositif expérimental est présenté en annexe 2.

Les spectres obtenus ne montrent pas de déplacements de bandes en fonction de la température, ce qui indique que nous n'avons pas agi sur la dynamique du système. Nous

avons en effet été limités par les températures de solidification des esters (-5°C pour le laurate de méthyle et -10°C pour l'oléate de méthyle), ce qui n'a pas permis de descendre davantage en température.

La seule modification observée sur les spectres est l'intensification des bandes du soluté avec la diminution de la température. Ce phénomène est attribuable à la concentration des particules de résines à la surface de la cellule traduisant ainsi un processus de séparation de phase à basse température.

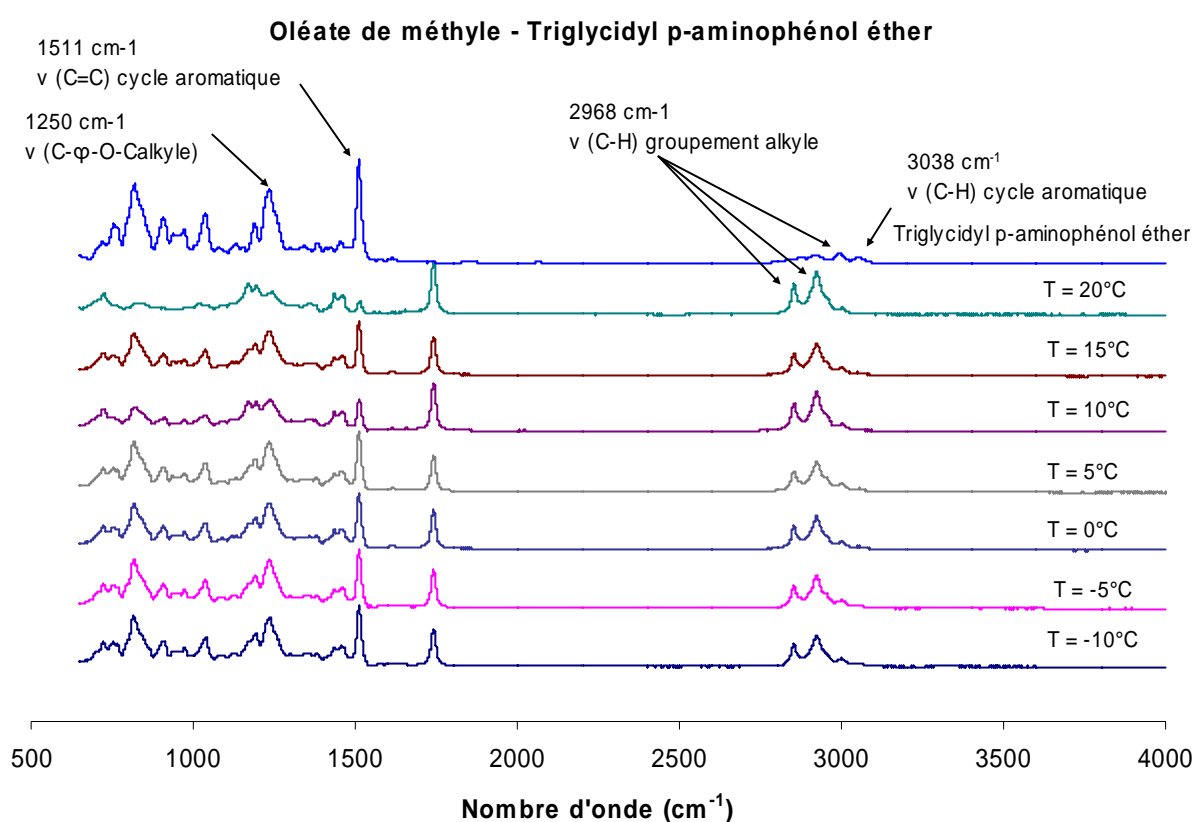


Figure 2.21 Analyse FTIR (à différentes températures) de solutions saturées de TGPA dans l'oléate de méthyle.

Jusqu'à présent, nous avons mis en évidence la présence d'interactions solvant/solvant, soluté/soluté et solvant/soluté. Intéressons nous maintenant à l'étude des interactions du solvant et du soluté avec le support.

En effet, lorsque le soluté à solubiliser se trouve au départ déposé sur un support solide, la première étape de solubilisation consiste en un processus de désorption du soluté mettant en jeu des interactions solvant/support, soluté/support et soluté/solvant.

2.5 Etude des interactions Solvant / Support

Le support choisi pour cette étude est l'acier inoxydable qui est un matériau largement utilisé dans l'industrie et qui est impliqué dans les opérations de nettoyage.

La mesure de l'angle de contact décrite tout d'abord par Young en 1805, reste jusqu'à ce jour la méthode la plus précise pour déterminer expérimentalement l'énergie d'interaction entre un liquide et un solide.

En 1805, Young [41] a proposé une équation mathématique faisant intervenir les tensions interfaciales au point de contact triphasique (Figure 2.22).

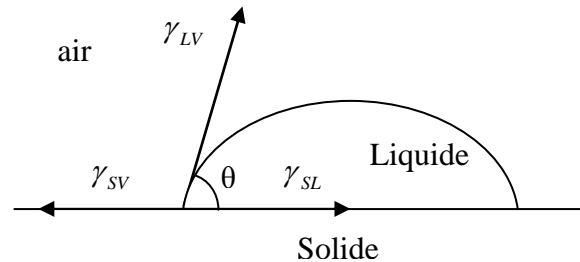


Figure 2.22 Schéma des forces agissant sur une goutte déposée à la surface d'un matériau

Les indices S, L et V se rapportent respectivement au solide, au liquide et à l'air. Les symboles γ_{SV} et γ_{LV} décrivent la tension de surface des deux phases solide et liquide. Le symbole γ_{SL} représente la tension interfaciale entre les deux phases. L'angle de contact au point triple, θ correspond à l'angle entre les vecteurs γ_{LV} et γ_{SL} . L'équation de Young qui relie ces différents paramètres s'exprime selon l'équation suivante :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.17)$$

Cette relation traduit l'équilibre mécanique des forces qui s'exercent au point de rencontre des trois interfaces.

Pour étudier les énergies d'interaction entre les solvants et l'acier inoxydable, des mesures d'angle de contact ont été réalisées à l'aide du goniomètre Digidrop de GBX. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.10. L'angle de goutte des esters solidifiés à température ambiante (palmitate de méthyle et stéarate de méthyle) n'a pas pu être mesuré.

Ester méthylique	Angle de goutte (degrés)
Caprylate de méthyle C8 : 0	11
Laurate de méthyle C12 : 0	19
Palmitate de méthyle C16 : 0	22
Oléate de méthyle C18 :1	21

Tableau 2.10. Angles de goutte des esters méthyliques d'acide gras sur une plaque d'acier inoxydable (Ecart type +/- 2°)

Pour les esters saturés, l'augmentation du caractère hydrophobe avec la longueur des chaînes, contribue à l'augmentation de l'angle de goutte donc à la diminution du pouvoir mouillant.

Afin de calculer la tension interfaciale solvant/support (γ_{SL}) nous allons déterminer la tension superficielle solvant/air γ_{LV} .

La tension superficielle d'un liquide est reliée à son énergie de cohésion, puisque elle prend en compte les interactions des molécules exerçant une force sur la surface du liquide. La méthode utilisée est celle de la lame de Wilhelmy décrite en Annexe 2. La valeur de la tension superficielle d'un liquide conditionne également ses propriétés mouillantes vis-à-vis d'un support solide.

Les mesures de tension de surface effectuées à l'aide du tensiomètre 3S GBX sont présentées dans le tableau suivant :

Composé	Tension superficielle (mN/m)
Diglycidyl éther de bisphénol A	56,5 [§]
Triglycidyl p-amino phénol	55,4
Ester méthylique de colza	32,3 [‡]
Ester méthylique de tournesol	32,5 [‡]
Ester méthylique de coprah	30,4 [‡]
Caprylate de méthyle (C8 : 0)	28,6
Laurate de méthyle (C12 : 0)	30,7
Myristate de méthyle (C14 : 0)	27,0
Palmitate de méthyle (C16 : 0)	30,4
Stéarate de méthyle (C18 : 0)	25,1
Oléate de méthyle (C18 : 1)	27,7
Linoléate de méthyle (C18 : 2)	27,1

[§] = valeur expérimentale à 50°C

[§] Mesure à 50°C

[‡] Obtenue par la règle de mélange de Van der Waals

Tableau 2.11 Tensions de surface des esters méthyliques et des pré-polymères de résines époxy. (Ecart type +/-0.2mN/m sur 5 mesures, température : 25°C)

Les esters méthyliques ont une tension de surface comprise entre 25 et 30 mN/m. Les mélanges de ces esters (esters méthyliques des huiles de colza, de coprah et de tournesol) ont une tension superficielle plus élevée, ce qui met en évidence des forces d'attraction plus importantes entre les molécules d'esters différents. Globalement, on observe que la tension superficielle a tendance à diminuer quand la longueur de chaîne augmente. Ainsi, la tension superficielle la plus faible est celle du stéarate de méthyle. La présence d'insaturations sur les molécules à 18 atomes de carbone (oléate et linoléate de méthyle) génère une augmentation de la tension superficielle par rapport au stéarate de méthyle. Les facteurs qui favorisent les forces de cohésion au sein de la phase liquide des esters sont donc des chaînes plutôt courtes ou comportant des insaturations.

De manière générale, la tension superficielle des esters d'acide gras est assez faible comparée à celle de l'eau (72,4 mN/m) qui s'explique par la formation de liaisons hydrogène.

Les deux pré-polymères de résines époxy présentent des tensions superficielles élevées qui résultent de l'existence de forces d'interaction importantes entre les molécules (déjà identifiées par le calcul d'énergie de cohésion §2.3.1).

Le tableau 2.12 rassemble les tensions interfaciales support/solvant calculées à l'aide de l'équation de Young (équation 2.16), en utilisant une valeur de γ_{sv} de 43 mN/m pour l'acier inoxydable (§2.6.1) :

Ester méthylique	Tension interfaciale γ_{SL} (mN/m)
Caprylate de méthyle C8 : 0	15.5
Laurate de méthyle C12 : 0	13.9
Palmitate de méthyle C16 : 0	14.5
Oléate de méthyle C18 :1	17.3

Tableau 2.12 Tensions interfaciales ester méthylique d'acide gras / acier inoxydable

Les valeurs de tension interfaciale ester méthylique/acier inoxydable indiquées dans le tableau 2.12 montrent que les esters méthyliques ont des affinités similaires avec l'acier inoxydable. Elles sont comparées dans la suite de cette étude aux tensions interfaciales pré-polymère/acier inoxydable.

2.6 Etude des interactions soluté / support

L'étude des interactions soluté/support nécessite également la mesure des angles de goutte. Pour déterminer les énergies de surface de l'acier inoxydable et des pré-polymères de résine époxy ainsi que l'énergie d'adhésion des pré-polymères de résine époxy sur l'acier inoxydable.

2.6.1 Energie de surface de l'acier inoxydable et de l'acier inoxydable recouvert d'une couche de pré-polymère de résine époxy.

Le concept de énergie libre de surface d'un solide, plus difficile à appréhender que le concept de tension superficielle d'un liquide, se rapporte en fait à une énergie de surface. Pour calculer ce paramètre, nous allons utiliser le modèle d'Owens-Wendt.

Modèle d'Owens-Wendt:

Le modèle d'Owens-Wendt permet d'accéder à l'ensemble des paramètres de l'équation de Young (équation 2.17) et de calculer l'énergie de surface d'un solide. Ces mêmes paramètres seront utilisés dans la section 2.6.2 pour le calcul de l'énergie d'adhésion entre les pré-polymères et l'acier inoxydable.

L'équation de Owens-Wendt fait intervenir les composantes dispersives et polaires des tensions de surface des liquides [42] (équation 2.18)

$$\frac{\gamma_{LV} (1 + \cos \theta)}{2 \sqrt{\gamma_{LVd}}} = \sqrt{\gamma_{SVp}} \frac{\sqrt{\gamma_{LVp}}}{\sqrt{\gamma_{LVd}}} + \sqrt{\gamma_{SVd}} \quad (2.18)$$

θ est l'angle de contact, γ_{LV} la tension de surface du liquide et γ_{SV} la tension de surface du solide ou l'énergie libre du solide. Les indices p ou d font référence aux composantes dispersives ou polaires. En considérant une équation du type $y = m x + b$, on peut donc tracer une droite de pente $\sqrt{\gamma_{SVp}}$ et d'ordonnée à l'origine de $\sqrt{\gamma_{SVd}}$ (figure 2.23).

$$\frac{\sqrt{\gamma_{LVp}}}{\sqrt{\gamma_{LVd}}} \text{ vs } \frac{\gamma_{LV}(1 + \cos \theta)}{\sqrt{\gamma_{LVd}}} \quad (2.19)$$

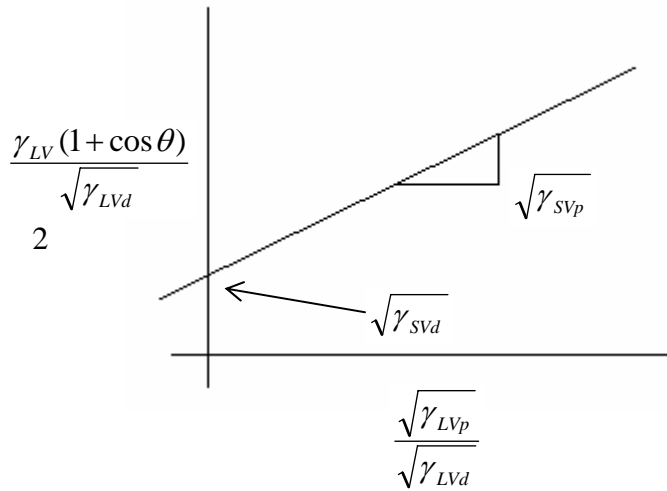


Figure 2.23. Obtention de l'énergie de surface d'un solide d'après le modèle d'Owens-Wendt.

L'énergie de surface est alors obtenue par la somme de ces deux composantes : γ_{svp} et γ_{svd} .

Cette méthode nécessite donc l'utilisation de liquides de référence dont les composantes polaires et dispersives sont connues.

Les liquides retenus pour calculer l'énergie libre de surface de l'acier inoxydable et des résines époxy sont l'eau, le di-iodométhane et le formamide. Le protocole de mesure des angles de goutte (tableau 2.13) est présenté en annexe 2. Les résultats obtenus ont permis d'accéder aux composantes polaires et dispersives puis à l'énergie de surface de l'acier inoxydable et des pré-polymères de résine époxy (Tableau 2.14).

Les angles de contact liquide – solide obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous.

	Formamide	Diodométhane	Eau
Acier inoxydable	47,1°	36,0°	68,2°
Diglycidyl éther de bisphénol A	45,4°	28,2°	62,0 °
Triglycidyl p-aminophénol	14,3°	6,1°	32,4°

Tableau 2.13 Angles de goutte des liquides de référence sur support en acier inoxydable ou support recouvert des pré-polymères de résine époxy.

Surface	Energie totale (γ_{sv}) (mN/m)	Composante polaire (γ_{svp}) (mN/m)	Composante dispersive (γ_{svd}) (mN/m)
Acier inoxydable	43,8	9,8	34
Triglycidyl p-aminophénol	64,3	29,1	35,1
Diglycidyl éther de bisphénol A	48,6	15,3	33,4

Tableau 2.14. Détermination des énergies de surface de l'acier inoxydable et des résines époxy à partir de leurs composantes polaires et dispersives (modèle d'Owens Wendt)

D'après les valeurs des composantes polaires, le triglycidyl p-aminophénol est le plus polaire et l'acier inoxydable le moins polaire. Par contre, les composantes dispersives des trois matériaux sont proches. On en déduit que les variations d'énergie de surface des trois matériaux sont dues à la contribution de la composante polaire. Cette composante polaire sera étudiée dans la section 2.6.3.

2.6.2 Energie d'adhésion

L'énergie d'adhésion assimilable à un travail d'adhésion entre la phase liquide et la phase solide (W_{SVL}) est définie comme l'énergie nécessaire pour séparer le liquide du solide. Cette énergie est donc représentative des forces d'interaction entre les deux phases et s'exprime selon l'équation 2.20

$$W_{SVL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2.20)$$

γ_{SV} est la tension superficielle entre solide et l'air (ou énergie libre de surface), γ_{LV} est la tension de surface entre le liquide et l'air, et γ_{SL} est la tension de surface entre le solide et le liquide (calculée à l'aide de la équation 2.17) [43, 44].

Des calculs d'énergie d'adhésion entre les pré-polymères et l'acier inoxydable ont été effectués pour connaître la force des interactions soluté/support. Il s'agit d'évaluer les forces à vaincre pour désorber physiquement le pré-polymère de la surface d'acier inoxydable.

Pour cela, des mesures d'angle de goutte entre la surface de l'acier inoxydable et les pré-polymères ont été menées à l'aide d'un tensiomètre 3S de GBX, le goniomètre ne pouvant pas être utilisé pour des liquides denses tels que les pré-polymères. Le tensiomètre a permis de mesurer des angles de contact à l'avancée (θ_A) en phase de mouillage de la surface et des angles de contact au retrait (θ_R) en phase de séchage de la surface après le retrait du liquide (Figure 2.24). Ce phénomène est appelé hystérèse de mouillage. Il est influencé par la rugosité de la surface solide mais aussi par le mouvement irréversible de la ligne de contact des trois phases. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2.15.

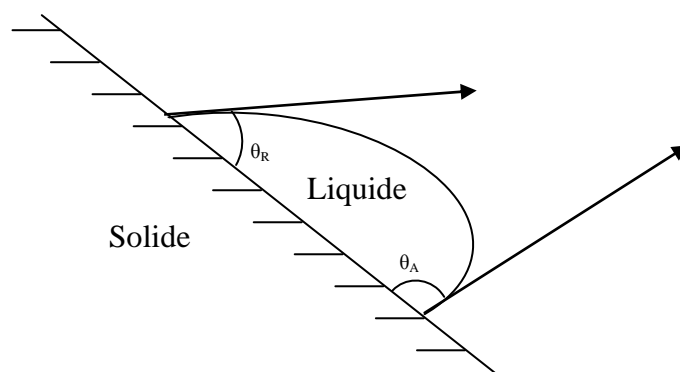


Figure 2.24 Schéma des forces auxquelles est soumise une goutte en mouvement sur une surface.

Liquide	Angle à l'avance	Angle au retrait	Tension interfaciale S-L (γ_{SL}) (mN/m)	Travail d'adhésion (W_{SVL}) (mN/m)
Triglycidyl p-aminophénol	83,3	83,1	36,3	71,8
Diglycidyl éther de bisphénol A	73,2	75,9	29,8	62,7

Tableau 2.15 Energies d'adhésion entre les pré-polymères de résine époxy et l'acier inoxydable, d'après les mesures de tensiométrie à 35°C.

D'après les tableaux 2.11 et 2.15, les tensions superficielles des esters méthyliques (33 mN/M) sont inférieures à l'énergie de surface de l'acier inoxydable (43,8 mN/m) ce qui signifie que le mouillage de la surface de l'acier par les esters méthyliques est effectif. Les esters méthyliques ont également des tensions superficielles inférieures aux énergies de surface des deux résines. On peut donc parler de mouillage de la résine par l'ester méthylique.

Par contre, les pré-polymères de résines époxy ont des tensions de surface plus importantes que l'énergie de surface de l'acier inoxydable (respectivement 64,3 mN/m et 48,6 mN/m contre 43 mN/m, tableau 2.11 et 2.13). Les pré-polymères de résines époxy n'ont pas un caractère mouillant prononcé vis-à-vis de l'acier inoxydable. On est donc en présence d'un solvant dont les propriétés mouillantes vis-à-vis de la surface sont meilleures que celles des pré-polymères à décoller de la surface. Par ailleurs, les interactions solvant/soluté sont plus

fortes que les interactions support/soluté car les tensions interfaciales soluté/solvant (voisines de zéro) sont nettement inférieures aux tensions interfaciales soluté/support (respectivement 36.6 mN/m et 29,8 mN/m pour le TGPA et le DGEBA).

Ces deux arguments mettent en évidence la capacité des esters d'acide gras à décrocher les deux pré-polymères du support et à les solubiliser.

Comparons maintenant les propriétés mouillantes des deux pré-polymères afin d'identifier celui qui désorbera physiquement le plus facilement du support.

D'après les résultats de tensions interfaciales pré-polymère/acier inoxydable, le système triglycidyl p-aminophénol/acier présente une tension interfaciale plus élevée comparée à celle du diglycidyl éther de bisphénol A/acier et celles des systèmes esters/acier (tableau 2.12). Ceci laisserait supposer l'existence des interactions plus fortes DGEBA-acier inoxydable qui peuvent aboutir à une meilleure aptitude du TGPA à se détacher de la surface d'acier inoxydable.

Or, le tableau 2.15 fait apparaître que les notions de tension interfaciale et de ses composantes ne sont pas suffisantes pour expliquer les différences de comportement à la désorption des pré-polymères. En effet, les valeurs de travail d'adhésion qui prend en compte les trois tensions interfaciales γ_{SV} , γ_{LV} et γ_{SL} (tableau 2.15), montrent que le DGEBA a tendance à se désorber plus aisément.

2.6.3 Le paramètre Lifshitz - Van der Waals

D'après Van Oss et coll. [45-48], l'énergie de surface d'un composant (γ_{SV}) est constituée de deux termes :

- des interactions électrodynamiques de Lifshitz-Van der Waals qui comprennent : des interactions de dispersion (de London), d'orientation (de Keesom) et d'induction (de Debye)
- et des interactions de type polaire.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^{LW} + \gamma_{SV}^P \quad (2.21)$$

Le paramètre polaire γ_{SV}^P peut être décomposé selon deux paramètres : γ_{SV}^+ en tant que paramètre accepteur d'électrons et γ_{SV}^- en tant que paramètre donneur d'électrons.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^{LW} + 2 \sqrt{(\gamma_{SV}^+ \gamma_{SV}^-)} \quad (2.22)$$

En 1869, Dupré a repris le travail de Young (équation 2.17) et a proposé l'équation (2.23) qui relie l'énergie de surface d'un liquide (γ_{LV}) avec les paramètres de Lifshitz-Van der Waals (LW) d'une surface solide (γ_{sv}^{LW}), et du liquide (γ_{LV}^{LW}), avec l'angle de goutte entre la surface solide et le liquide (θ) et avec les paramètres donneur et accepteur d'électrons du liquide et du solide (γ^+ et γ^-) :

$$(1 + \cos \theta) \gamma_{LV} = 2 (\sqrt{(\gamma_{sv}^{LW} \gamma_{LV}^{LW})} + \sqrt{(\gamma_{sv}^+ \gamma_{LV}^-)} + \sqrt{(\gamma_{sv}^- \gamma_{LV}^+)}) \quad (2.23)$$

Pour appliquer cette équation, on fait appel à des valeurs connues concernant les γ_{LV}^{LW} , γ_{LV}^+ et γ_{LV}^- de plusieurs liquides de référence tels que le formamide, l'eau et le di-iodométhane (tableau 2.16).

	γ_{LV} (mJ/m ²)	γ_{LV}^{LW} (mJ/m ²)	γ_{LV}^+ (mJ/m ²)	γ_{LV}^- (mJ/m ²)
Formamide	58.0	39.0	2.28	39.6
Diiodométhane	50.8	50.8	0	0
Eau	72.2	21.8	25.5	25.5

Tableau 2.16 Tension de surface, paramètre de Lifshitz-Van der Waals, et paramètres accepteur et donneur d'électrons pour les liquides de référence [50].

Les composantes γ_{sv}^{LW} , γ_{sv}^+ et γ_{sv}^- de l'énergie de surface de l'acier inoxydable et des pré-polymères de résine époxy ont donc été calculées à partir des mesures d'angle de contact entre le support et les liquides de référence (Tableau 2.13).

La résolution des équations (2.23) avec les valeurs indiquées dans les tableaux 2.13 et 2.16 a conduit aux résultats suivants (tableau 2.17) :

	γ_{sv}^{LW} (mJ/m ²)	γ_{sv}^+ (mJ/m ²)	γ_{sv}^- (mJ/m ²)
Acier inoxydable	41.56	0.73	11.44
Diglycidyl éther de bisphénol A	41.65	0.19	17.55
Triglycidyl p-aminophénol	50.49	0.30	38.21

Tableau 2.17 Paramètres de Lifshitz- Van der Waals obtenus pour l'acier inoxydable et les pré-polymères de résine époxy.

On observe que la surface en acier inoxydable et celles des deux pré-polymères sont chargées négativement, ce qui signifie qu'elles ont un caractère nucléophile. La surface du triglycidyl p-aminophénol est celle dont le caractère donneur d'électrons est le plus fort, ce qui se traduit par une composante polaire (γ_{svp}) élevée (tableau 2.14) et finalement, par une énergie totale de surface (γ_{sv}) plus importante que celle de la surface recouverte de diglycidyl éther de bisphénol A.

Les molécules de pré-polymères en surface seraient donc orientées têtes polaires en contact avec l'air et chaînes hydrocarbonées dans la masse de pré-polymère.

Les résultats du tableau 2.17 sont en accord avec les données de la littérature, concernant le comportement des résines époxy type Bisphénol A au cours de la polymérisation [49, 50]. Les composantes γ_{sv}^{LW} (tableau 2.17) et $\gamma_{sv\ a}$ (tableau 2.14) ont été obtenues par des méthodes différentes, la première utilise la méthode de Dupré et la deuxième a été obtenue par la méthode de Owens Wendt. Le modèle d'Owens Wendt prend en compte les forces dispersives en $\gamma_{sv\ a}$, tandis que le modèle de Dupré (γ_{sv}^{LW}) prend en compte des interactions dispersives, d'orientation et d'induction. Dans le cas de $\gamma_{sv\ a}$, la différence entre les trois surfaces est faible. La pris en compte des trois interactions dans le modèle de Dupré donne des différences plus importantes entre les trois surfaces (γ_{sv}^{LW}).

2.7 Etude des Interactions Soluté / Solvant / Air

Nous avons montré précédemment que les interactions en milieu liquide peuvent être étudiées à partir de la mesure de quelques propriétés spécifiques. L'étude des interactions du système soluté + solvant avec l'air peut également contribuer à mieux comprendre les interactions soluté/solvant.

La balance de Langmuir est un dispositif qui permet d'étudier le comportement des monocouches de molécules hydrophobes en fonction de leur densité à la surface. On peut étudier des monocouches comportant un seul type de molécules ou bien des monocouches constituées d'un mélange de molécules différentes.

La technique de la monocouche à l'interface air/eau est un outil performant pour étudier les propriétés interfaciales et les interactions intermoléculaires telles que les interactions hydrophobes, les interactions de Van der Waals ou les forces d'attraction (dues à la formation de liaisons hydrogène) [51-54].

La mesure consiste à déterminer la tension de surface (γ) s'exerçant sur une monocouche formée à la surface de l'eau. Le dispositif expérimental consiste à comprimer la couche par des barrières en Téflon qui se déplacent en surface. Un capteur de pression est placé à la surface du film. Il permet de suivre la variation de la tension superficielle en fonction de l'aire comprise entre les barrières et en fonction du temps. De plus, la surface du film est observée via un microscope à angle de Brewster (BAM) afin de visualiser l'homogénéité du film en fonction de la compression de la monocouche. Le mode opératoire est présenté en annexe 2.

Les mélanges « oléate de méthyle saturé en diglycidyl éther de bisphénol A » et « oléate de méthyle saturé en triglycidyl p-aminophénol » ont été solubilisés dans le chloroforme puis étalés sur l'eau contenue dans la cuve de Langmuir. Après évaporation du chloroforme, le film est comprimé à une vitesse de $40 \text{ cm}^2/\text{min}$.

Les graphiques obtenus représentent la pression en fonction de l'aire moléculaire, et sont appelés isothermes de compression.

L'absence d'isotherme de compression pour le laurate de méthyle est due à sa solubilité partielle dans l'eau qui l'empêche de former un film stable à l'interface air-eau,

Les isothermes obtenues pour l'oléate de méthyle et les deux pré-polymères sont présentées dans la figure 2.25.

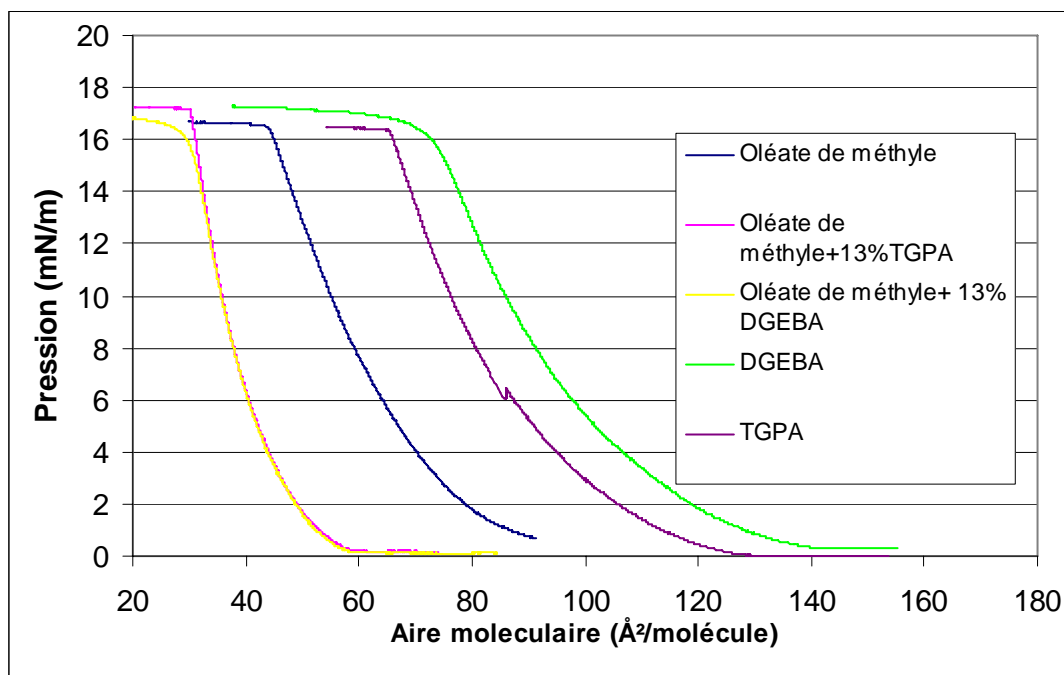


Figure 2.25 Isothermes de compression à l'interface air-eau pour l'oléate de méthyle, le diglycidyl éther de bisphénol A et le triglycidyl p-aminophénol et leurs mélanges à saturation,

Il apparaît que les aires moléculaires des mélanges sont plus faibles que la somme des aires moléculaires des deux composés pris séparément. De plus, les aires sont identiques quel que soit le pré-polymère solubilisé. La diminution de l'aire totale peut s'interpréter par l'existence d'un mélange intime entre le soluté et le solvant traduisant la présence d'interactions attractives.

Les images obtenues en microscopie à angle de Brewster confirment l'homogénéité de la couche à l'échelle du micron, donc la formation d'une phase dite liquide.

Afin de compléter l'étude, nous avons cherché à réaliser des diagrammes de miscibilité pré-polymères/ester à l'interface eau/air.

Pour cela, les isothermes de compression ont été réalisées pour des mélanges oléate de méthyle/diglycidyl éther de bisphénol A de compositions variables (5 à 95% en volume de DGEBA). Nous avons choisi le diglycidyl éther de bisphénol A car il existe une plus grande différence d'aire entre le mélange et les composés purs (Figure 2.25).

Entre outre, les mélanges ont été préparés de 3 manières différentes :

- 1) Chaque composé pur est ajouté séparément dans le chloroforme peu avant l'expérience. On désigne cette solution par **Mélange A**.
- 2) Le mélange « pré-polymère + ester » a été réalisé 24 heures avant l'expérience, puis solubilisé dans le chloroforme par agitation mécanique peu avant les mesures. Il s'agit du **Mélange B**.
- 3) Le mélange « pré-polymère + ester » a été réalisé 24 heures à l'avance puis solubilisé dans le chloroforme (sous ultrasons pendant 15 min peu avant l'expérience). Cette solution est désignée par **Mélange C**.

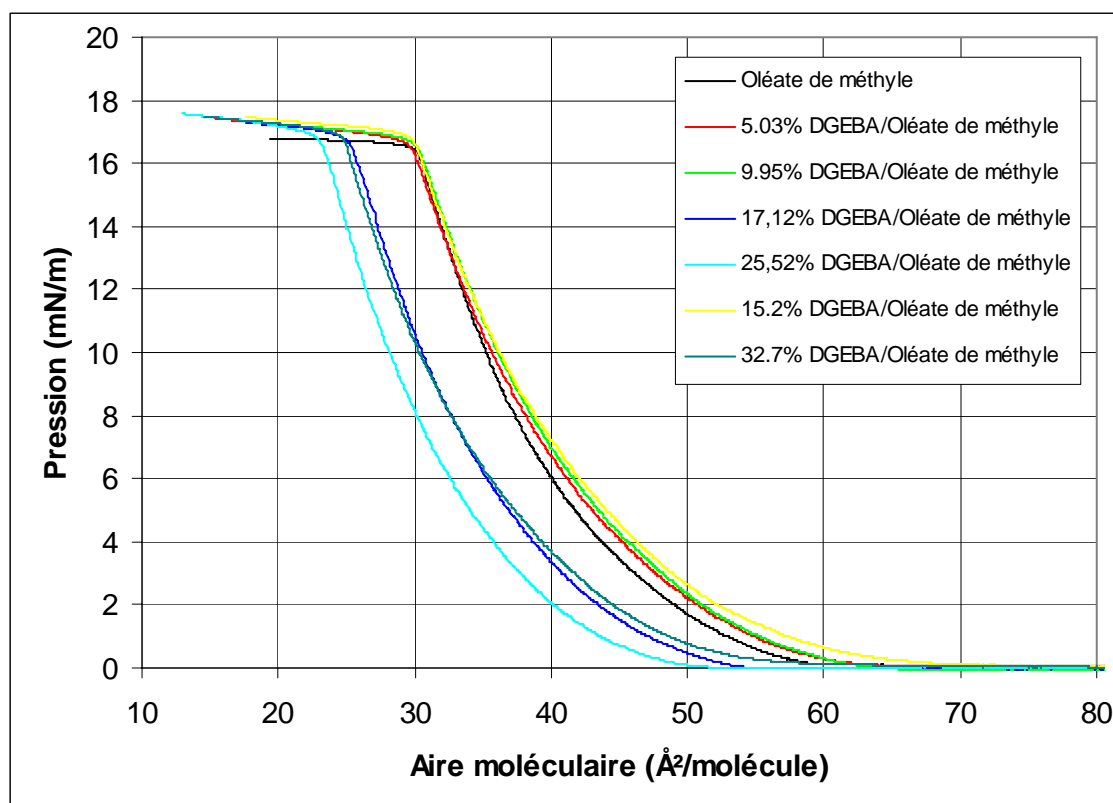


Figure 2.26 Isothermes des **mélanges A** « Oléate de méthyle/diglycidyl éther de bisphénol A ».

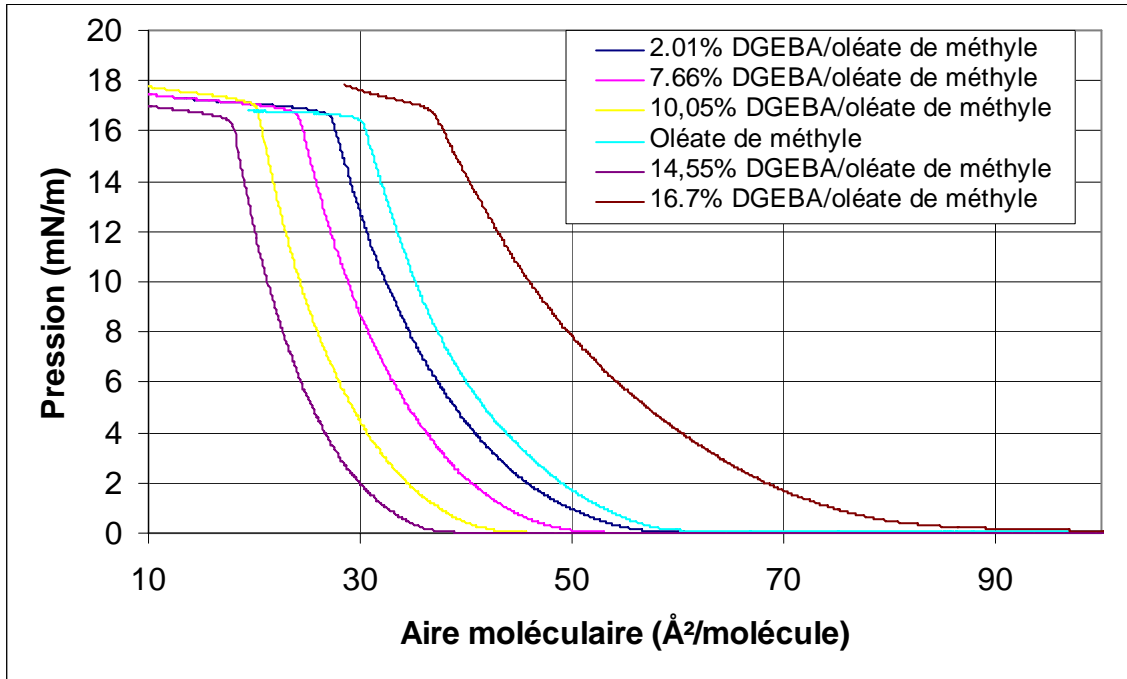


Figure 2.27 Isothermes des **mélanges B** «Oléate de méthyle/diglycidyl éther de bisphénol A».

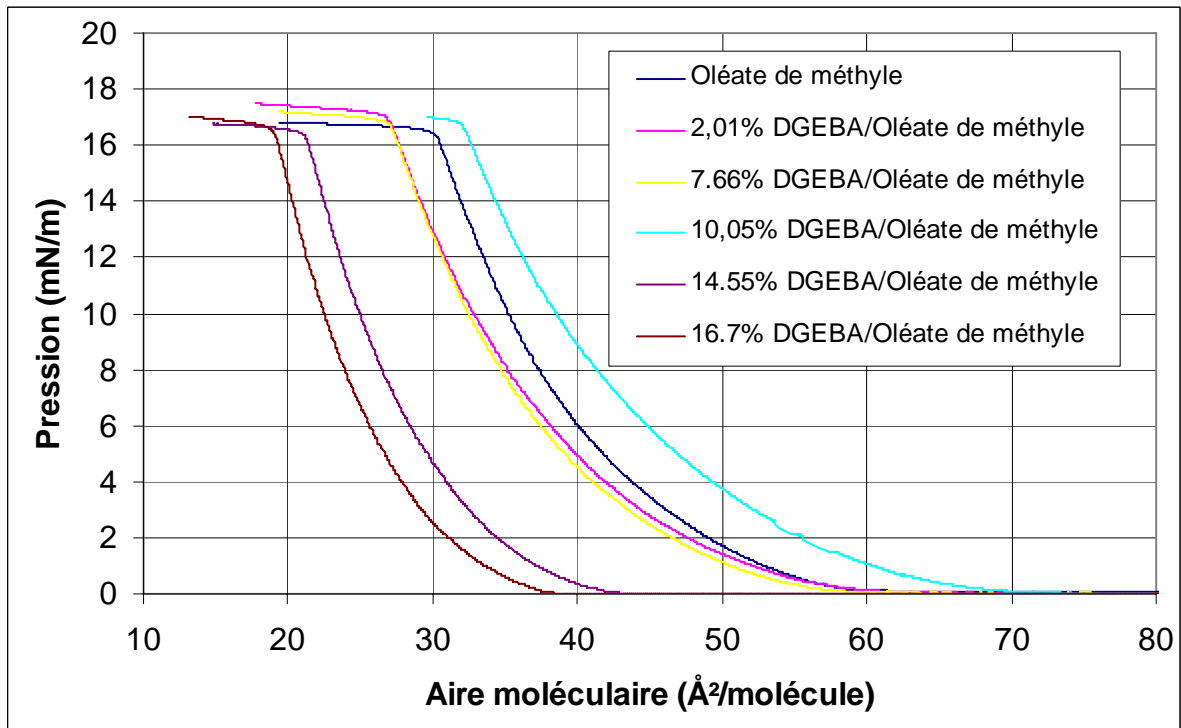


Figure 2.28 Isothermes des **mélanges C** «Oléate de méthyle/diglycidyl éther de Bisphénol A».

Les valeurs des aires moléculaires des isothermes obtenus à 10 mN/m dans les trois conditions précédentes (Figures 2.26-2.28) sont reportées en fonction de la composition en diglycidyl éther de bisphénol A (Figure 2.29).

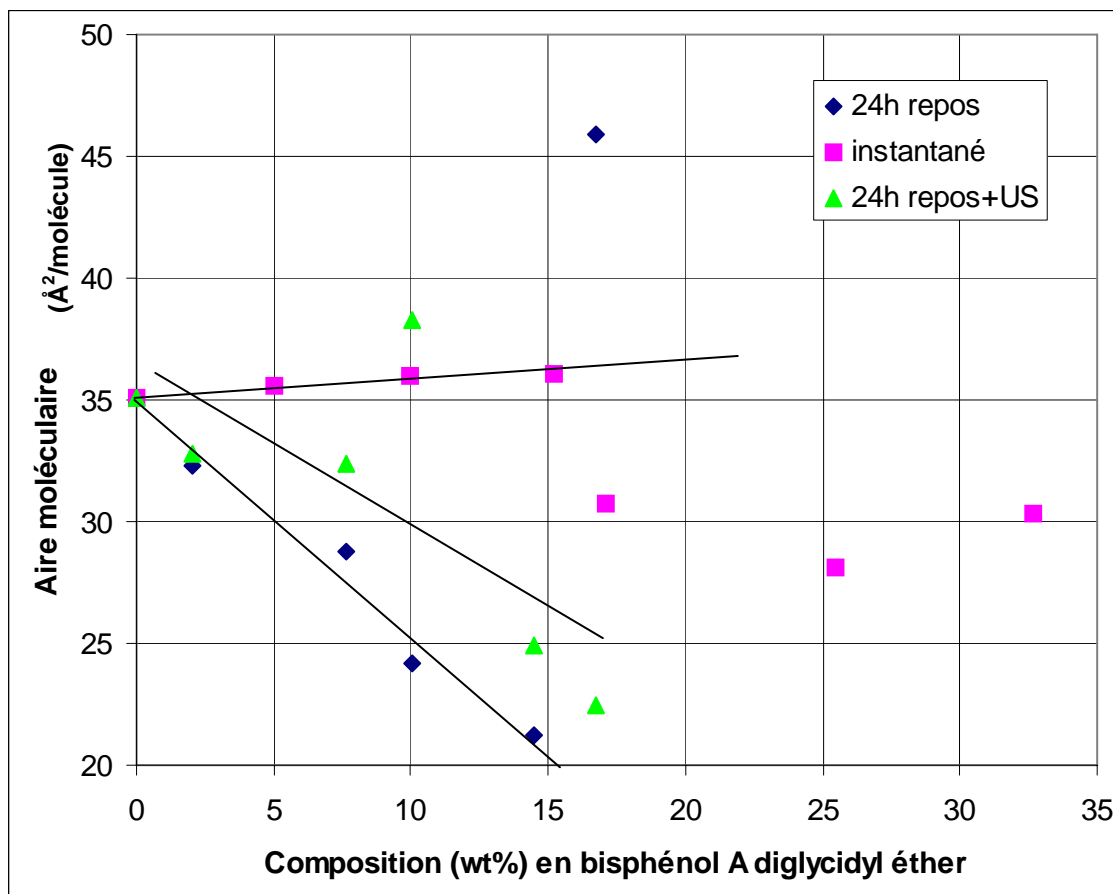


Figure 2.29 Aire moléculaire ($\text{\AA}^2/\text{molécule}$) en fonction de la concentration en diglycidyl éther de bisphénol A dans les mélanges, pour une pression de surface de 10 mN/m

Il apparaît que le mode de préparation des mélanges a une influence sur les propriétés à l'interface air-eau du moins dans la zone de miscibilité du diglycidyl éther de bisphénol A dans l'oléate de méthyle.

Pour de faibles fractions massiques, jusqu'à 15%, les aires moléculaires des mélanges A fraîchement préparés, augmentent régulièrement. Le prolongement de cette droite à 100% en diglycidyl éther de bisphénol A devrait conduire à l'aire moléculaire du diglycidyl éther de bisphénol A si le mélange est idéal. La valeur obtenue est proche de 42\AA^2 , valeur largement inférieure à la taille réelle en raison de la structure moléculaire de ce pré-polymère. L'aire

moléculaire du mélange A est donc inférieure à celle du mélange idéal (somme des aires moléculaires des deux composés purs) où aucune interaction n'intervient entre les molécules. Dans un mélange fraîchement produit, les molécules de diglycidyl éther de bisphénol A prennent donc place à l'interface de manière partielle du fait de sa solubilité et/ou de manière intégrale en interagissant avec l'oléate de méthyle par des forces attractives.

En revanche, lorsque les mélanges sont préparés 24h à l'avance (mélange B), l'aire moléculaire diminue fortement et régulièrement. Cette baisse importante peut signifier à la fois qu'il se produit une solubilisation partielle des composés dans la sous-phase, ou que l'on est en présence d'interactions fortes entre les deux molécules à l'interface. La sonication des échantillons sur 15 minutes conduit à une aire moléculaire plus élevée. L'augmentation dépend de la fraction de diglycidyl éther de bisphénol A incorporé. La sonication a permis un meilleur étalement des molécules à l'interface et a donc probablement diminué les interactions intermoléculaires.

En conclusion, les isothermes des mélanges à l'interface air-eau des mélanges oléate de méthyle/diglycidyl éther de bisphénol A préparés suivant plusieurs modes opératoires, semblent confirmer la formation d'agrégats déjà décelés par les mesures en dispersion dynamique de lumière. Ils se formeraient spontanément et seraient en quantité plus importante lorsque le mélange pré-polymère/ester est préparé à l'avance. Le temps de sonication appliqué ne permet pas de détruire complètement les agrégats formés.

Les différents types d'interactions que nous avons étudiés montrent la complexité des phénomènes de solubilisation. Afin de pouvoir interpréter au mieux l'ensemble des résultats expérimentaux, il est apparu nécessaire de réaliser une étude théorique des interactions soluté/solvant par des calculs de mécanique moléculaire.

2.8 Modélisation des interactions Soluté / Solvant

Modéliser une molécule consiste à préciser, à partir de calculs, la position des atomes qui la constituent, dans l'espace et de calculer l'énergie de la structure ainsi engendrée. Une représentation "la plus fidèle possible de la réalité" correspondra à une structure de plus basse énergie.

Les méthodes de calculs utilisées répondent de façon différente à ces deux types de préoccupations :

- **la Mécanique Moléculaire (MM)** basée sur les calculs de mécanique classique qui permet de calculer l'énergie stérique du système. Elle utilise comme outil le "**champ de force**"
- **la Mécanique Quantique (MQ)** basée sur la résolution d'une équation différentielle fonction des seules coordonnées électroniques du système (équation de Schrödinger). Le principe de ces calculs est d'exprimer les orbitales moléculaires comme combinaisons d'orbitales atomiques appelées "**bases**". La méthode de Hückel, la méthode de Hartree-Fock (HF, calculs semi-empiriques) et les calculs *ab initio* mettent en jeu différentes approximations. La méthode de la théorie fonctionnelle de densité (TDF ou en anglais DFT) calcule l'énergie du système à partir de la densité électronique et non plus des orbitales moléculaires, ce qui raccourcit le temps de calcul pour obtenir des résultats similaires.

A partir d'une structure quelconque du système étudié, **le calcul de l'énergie** est réalisé par **mécanique moléculaire** ou par **mécanique quantique**, les deux types de calcul pouvant être couplés. La **minimisation** de l'énergie conduit à une représentation probable. Celle-ci est obtenue indépendamment de toute interaction extérieure au système donc considérée **dans le vide**.

Le champ de force est l'outil de base de la mécanique moléculaire. Il s'agit d'un modèle mathématique représentant les variations de l'énergie potentielle en fonction de la géométrie moléculaire. On considère une molécule (en général dans le vide) comme un ensemble d'atomes sur lesquels s'exercent des forces élastiques et harmoniques. On ne s'intéresse qu'aux noyaux, les électrons sont ignorés (approximation de Born-Oppenheimer). Chacune de ces forces est décrite par une fonction d'énergie potentielle. La combinaison de toutes ces fonctions est appelée "**champ de force**".

Chaque terme du champ de force représente la variation de l'énergie en fonction des variables du système (liaisons, angles de valence, interactions de Van der Waals...).

Les fonctions d'énergie potentielle sont construites avec des termes qui représentent des interactions intra et intermoléculaires, physiquement plausibles, c'est-à-dire des termes qui sont compatibles, notamment, avec la structure chimique de la molécule.

L'énergie potentielle est calculée comme une somme de termes énergétiques qui décrivent

- la structure covalente de la molécule (liaisons, angles de valence, angles dièdres, torsions impropres),

- les interactions dites faibles ou «non liées », qui mettent en jeu des atomes séparés par au moins trois liaisons dans la structure covalente, ou bien des atomes n'appartenant pas à la même molécule (interactions van der Waals et interactions électrostatiques essentiellement).

Typiquement, on a un potentiel de la forme suivante, où les variables de la fonction sont les coordonnées internes de liaisons (b), d'angles de valence (θ), d'angles dièdres (ϕ), d'angles de torsion impropres (ω) et les distances entre atomes non liés (r).

Par exemple, dans le cas du champ de forces CVFF (Consistent Valence ForceField), les interactions suivantes sont prises en compte.

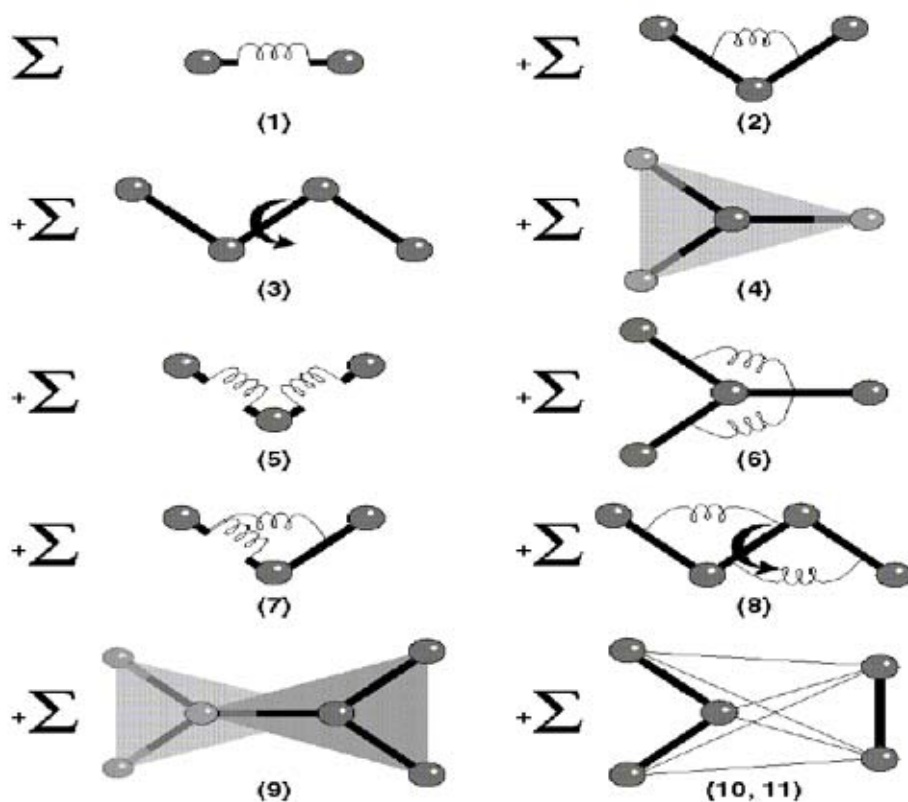


Figure 2.30 Interactions prises en compte par le champ de forces CVFF. [58]

Plusieurs types de champ de force existent et sont plus ou moins adaptés aux différents problèmes étudiés :

MM2, MM3, MM4, champs de force d'Allinger purement stériques spécifiques aux petites molécules, utilisés par les logiciels : Macromodel, PC-Modèle,

MacMimic, Chem-3D, Hyperchem

Tripes, plus adapté aux molécules de masse molaire élevée, utilisé par les logiciels Alchemy et SYBYL

Amber, pour les protéines, et les acides nucléiques, adapté à la dynamique moléculaire et utilisé par les logiciels, Hyperchem, Macromodel.

Biosym, pour les protéines et les molécules organiques, utilisé par le logiciel Discover.

UFF (united force field), adapté aux molécules organométalliques et utilisé par le logiciel Cerius

2.8.1 La surface de potentiel

La variation de l'énergie d'une structure avec les n grandeurs définissant sa géométrie (longueurs de liaison, angles de valence, angles dièdres, ...) engendre une surface de potentiel à n dimensions. Si l'étude est faite à partir de deux variables indépendantes (par exemple : deux angles dièdres, $d1$ et $d2$) on peut représenter cette surface en 3 dimensions :

$$E = f(d1, d2)$$

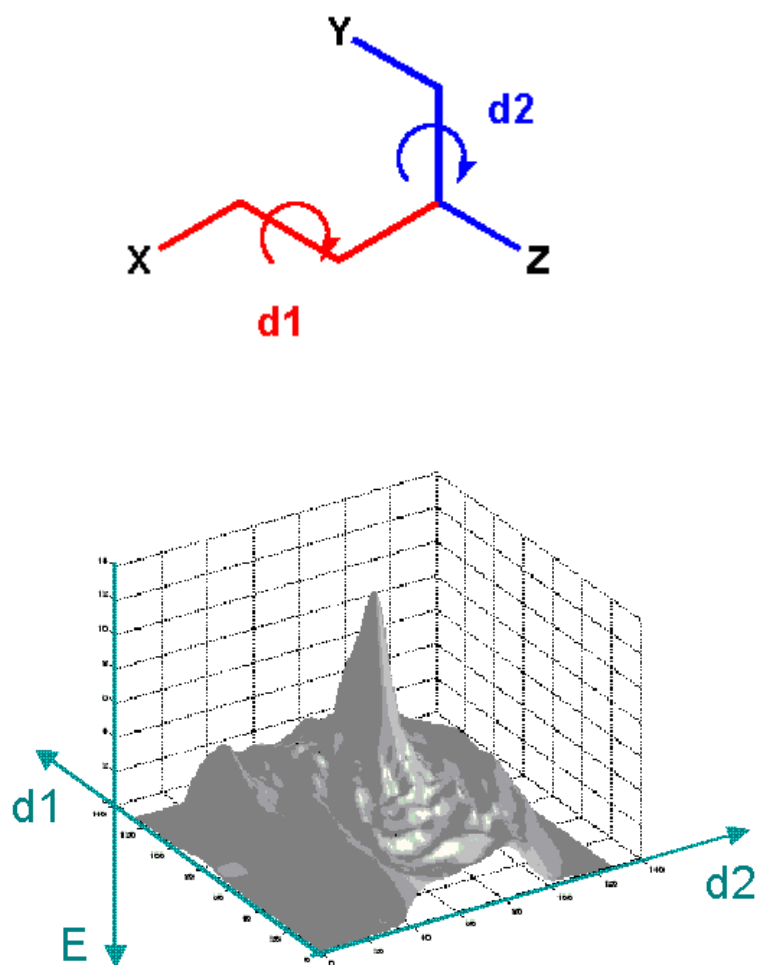


Figure 2.3 La surface d'énergie potentielle comme fonction des deux angles dièdres d1 et d2 d'une molécule.

A partir de l'expression du champ de force (M.M) ou de la méthode (M.Q.), l'énergie E de la structure est calculée (Single point). L'état de plus basse énergie correspondant à un puits de potentiel est recherché par minimisation. Ils existent donc, plusieurs minimums locaux mais un seul minimum global (figure 2.31).

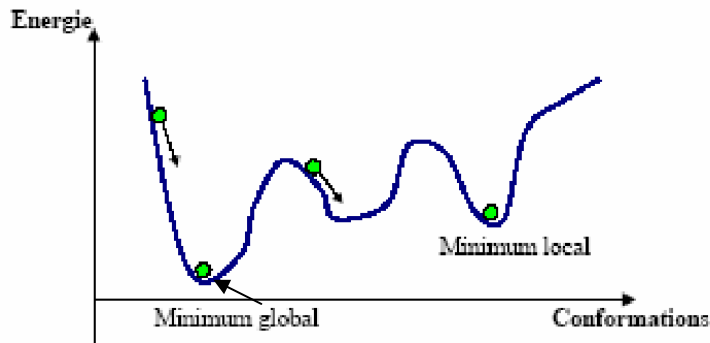


Figure 2.31 Energie d'un système en fonction de la conformation de la molécule. (Minima et maxima locaux, un minimum global)

Les logiciels précédemment décrits proposent deux types d'algorithmes pour les opérateurs de minimisation (« minimiseur »):

- utilisant la dérivée première :

 - Steepest Descent

 - Conjugate Gradient

 - Fletcher-Reeves

 - Polak-Ribière

- utilisant la dérivée seconde :

 - Newton-Raphson Block Diagonal

2.8.2 Le Champ de Forces CVFF

Pour le CVFF on a une énergie potentielle du système qui peut être calculée selon l'équation 2.24

$$\begin{aligned}
 E_{\text{pot}} = & \sum_b D_b [1 - e^{-\alpha(b-b_0)}] + \sum_{\theta} H_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\phi} H_{\phi} [1 + s \cos(n\phi)] \\
 & + \sum_{\chi} H_{\chi} \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0) (b' - b'_0) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \\
 & + \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} (b - b_0) (\theta - \theta_0) + \sum_{\phi} F_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) + \sum_{\chi} \sum_{\chi'} F_{\chi\chi'} \chi \chi' \\
 & + \sum \epsilon [(r^*/r)^{12} - 2(r^*/r)^6] + \sum q_i q_j / \epsilon r_{ij}
 \end{aligned}
 \tag{2.24}$$

Les termes 1 à 4 de l'équation 2.24 représentent l'énergie de déformation due à l'élongation des liaisons, aux angles de liaison et de torsion, ainsi qu'aux interactions hors du plan. Par exemple, H_{ϕ} , n et ϕ sont respectivement la constante de force, le paramètre de multiplicité dièdre et la phase de l'angle dièdre (termes 1 à 4, de la figure 2.30).

Les termes 5 à 9 représentent le couplage entre les déformations des coordonnées internes. Par exemple, le terme 5 décrit le couplage entre les élongations de liaisons adjacentes, b'_0 est la valeur d'équilibre de la longueur de la liaison b' et $F_{bb'}$ est la constante de force de la liaison. Ces valeurs d'équilibre sont tirées de données expérimentales obtenues lors de l'étude de la structure de petites molécules, par la cristallographie de RX, ou de neutrons et par diffraction électronique en phase gazeuse. Les constantes de force sont généralement déterminées à partir de données spectroscopiques (infra-rouge ou Raman) ou de calculs *ab initio*. Dans le terme 6 (interactions d'après l'angle de valence), θ_0 et $F_{\theta\theta}$ ont une signification analogue à b_0 et F_{bb} , dont les valeurs sont obtenues de la même façon que celles de terme 5 de l'équation 2.29.

Les termes 10 à 11 décrivent les interactions non liantes. Le terme 10 représente les interactions de Van der Waals avec une fonction de Lennard-Jones où r_{ij} est la distance séparant deux atomes i et j . Le terme r^{-6} est un terme attractif qui rend compte des forces de dispersion de London à moyenne et longue distance, celles-ci étant dues aux fluctuations de la

distribution de charges des atomes. D'autres types d'interactions entre les paires d'atomes non liés ont pour origine une distribution inhomogène de la densité électronique, ce qui se traduit en outre par des excès de charge sur certains atomes. Une description correcte de ces phénomènes nécessiterait l'introduction de termes représentant des interactions de type monopôle-monopôle, monopôle-dipôle, dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle, etc... Or le calcul de ces interactions est assez lourd. Les interactions électrostatiques sont donc traitées ici plus simplement par l'utilisation de charges partielles ponctuelles permanentes, avec un potentiel de Coulomb, représenté par le terme 11, où q_i , q_j et ϵ sont respectivement les charges partielles des atomes impliqués dans l'interaction et la constante diélectrique du milieu. Les charges atomiques partielles sont en général déterminées par des calculs *ab initio* sur de petites molécules (termes 10 et 11 de l'équation 2.30).

2.8.3 Dynamique moléculaire (D.M.)

La dynamique moléculaire permet de simuler une agitation thermique de la molécule (A). Les atomes entrent en mouvement avec une énergie cinétique EC. Lorsque le système a atteint une certaine énergie totale ET que l'on maintient constante, on laisse l'équilibre s'établir. La stabilisation peut aussi se faire à température constante (EC = cte).

$$ET = E + EC$$

Le système va alors se déformer et explorer tout l'espace conformationnel. ET doit être ajustée de telle sorte que l'équilibre puisse s'établir au-dessus de toutes les barrières de potentiel.

L'énergie cinétique devenant faible au voisinage de ces barrières, ces dernières deviennent difficilement franchissables et, statistiquement le système finit par évoluer vers les plus grands puits énergétiques.

Pour étudier l'arrangement des molécules de pré-polymère dispersées parmi les molécules d'ester méthylique, nous avons choisi d'utiliser la mécanique moléculaire, en collaboration avec le service informatique du département de chimie de l'Université Paul Sabatier (IR. Ch. Vidal). Pour cela, nous avons utilisé le Logiciel Discover de Accelrys, version 2005, doté de l'interface Insight II. L'algorithme de minimisation de l'énergie

potentielle employé est le Gradient Conjugué. La méthode de calcul de l'énergie potentielle est basée sur le CVFF (Consistent-valence-forcefield) décrit par l'équation 2.24.

2.8.4 Modélisation du milieu solvant.

La dynamique moléculaire a été utilisée pour obtenir des conformations de départ, en simulant une excitation thermique à 350 K pendant 10 ps. Une minimisation énergétique (champ de force CVFF) a ensuite été effectuée.

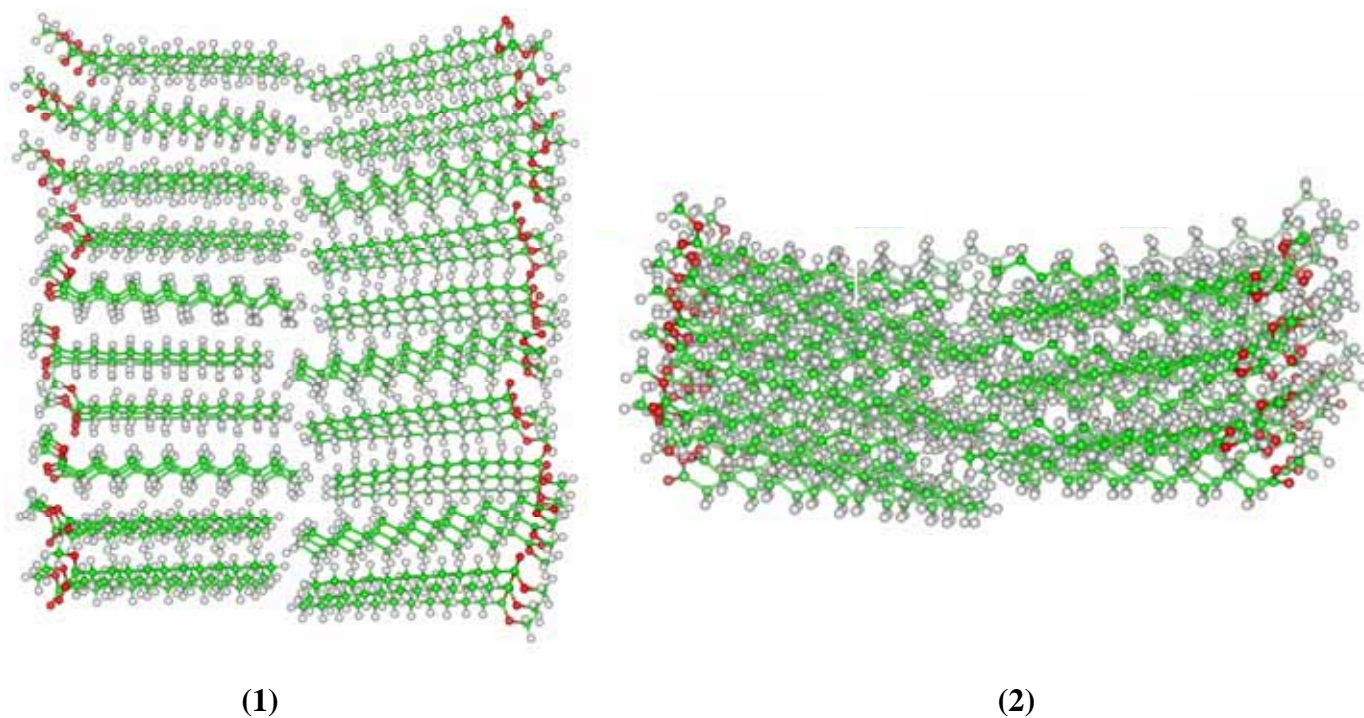


Figure 2.33 Conformations stables **(1)** Ester méthylique de colza en conformation tête à tête (vue transversale d'un empilement de plans). **(2)** Arrangement coplanaire des esters méthyliques de colza

Les simulations ont toutes montré que les molécules d'esters se disposent suivant un arrangement lamellaire (figure 2.33). Sur chaque plan, les molécules forment une succession de rangées avec une alternance « têtes à têtes » et « chaîne à chaîne ». Nous avons aussi testé diverses conformations de départ dont un arrangement de type sphérique (figure 2.33) qui a systématiquement évolué vers des arrangements de type lamellaire.

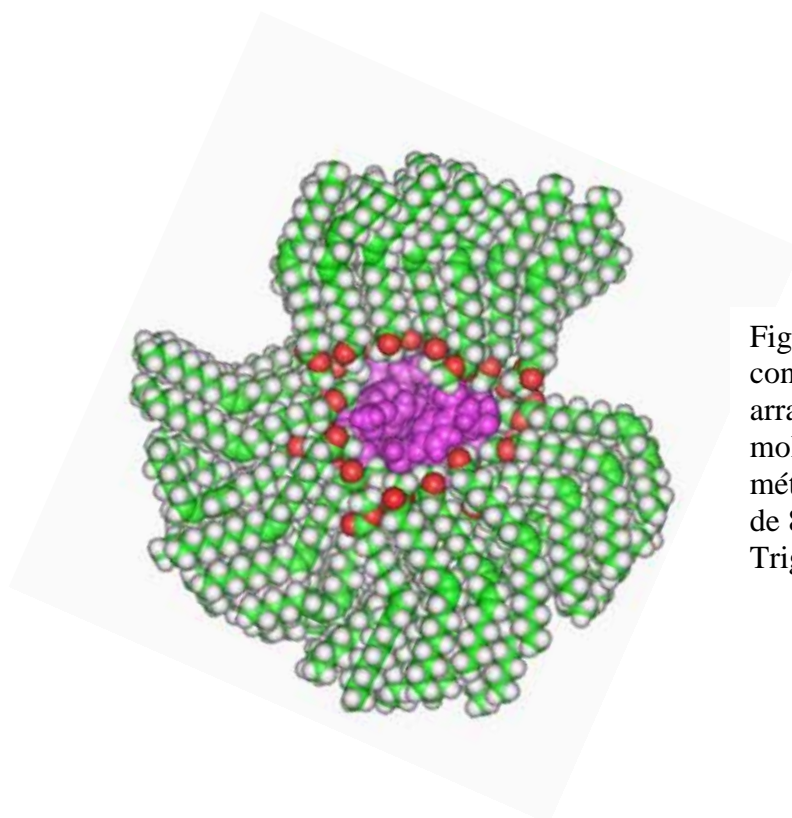


Figure 2.34 Exemple de conformation de départ : arrangement sphérique de molécules d'ester méthylique de colza autour de 8 molécules de Triglycidyl p-aminophénol.

Compte tenu de l'organisation des molécules d'esters, nous avons testé deux conformations concernant l'insertion d'une molécule de pré-polymère au sein du réseau de molécules d'esters, en fonction de l'affinité du soluté avec les têtes polaires ou avec les chaînes hydrocarbonées.

2.8.5 Modélisation du système ester méthylique / pré-polymère de résine époxy par mécanique moléculaire.

D'après les résultats obtenus avec la modélisation moléculaire du milieu solvant, nous avons réalisé les expériences suivantes.

- modélisation des systèmes de 60 molécules d'ester de colza ou de coprah en ajoutant une molécule de résine du côté des groupements hydrophobes des esters (b),
- modélisation des systèmes de 60 molécules d'ester de colza ou de coprah en ajoutant une molécule de résine du côté des groupements polaires des esters (a),

- Les conformations stables sont présentées dans l'annexe 3. Deux exemples sont montrés sur la figure 2.35 (a) et (b).
- Les énergies totales des systèmes sont répertoriées dans le tableau 2.18.

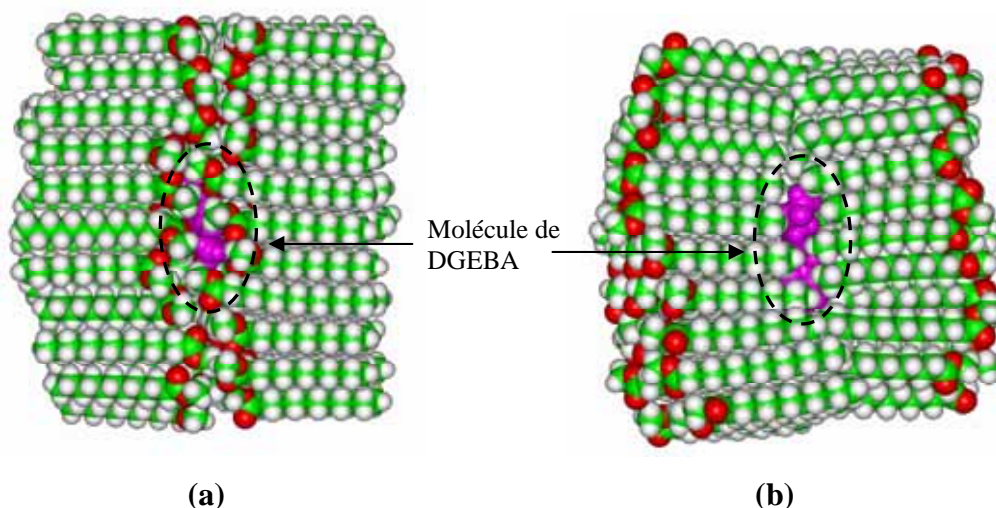


Figure 2.35 Exemples de conformations étudiées à l'aide de la mécanique moléculaire : **(a)** 60 molécules d'ester méthylique de coprah + 1 molécule de diglycidyl éther de bisphénol A, conformation « tête à tête », **(b)** 60 molécules d'ester méthylique de coprah + 1 molécule de diglycidyl éther de bisphénol A, conformation « chaîne à chaîne ».

Nous avons calculé la variation d'énergie potentielle ΔE entre l'énergie potentielle des composants pris séparément et l'énergie du système « résine dans ester »:

$$\Delta \text{Energie} = \text{Energie du système} - \Sigma \text{Energies des composants}$$

Nous l'appellerons par la suite énergie d'interaction.

Par exemple, dans le cas du système (e), l'énergie d'interaction se calcule de la façon suivante :

$$\Delta \text{Energie} = \text{Energie du système (e)} - [\text{Energie de 60 molécules d'ester méthylique de coprah} + \text{Energie de 3 molécules de résine diglycidyl éther de bisphénol A}]$$

Toutes les énergies utilisées pour ce calcul sont les énergies totales des systèmes et des composants déjà minimisés.

Les valeurs des énergies totales du système et des ΔE sont rassemblées dans le tableau 2.18.

Système	Triglycidyl	p-aminophénol	Diglycidyl éther	de Bisphénol A
	Energie (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	Energie (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)
60 molécules de colza « tête à tête »	572,31 (a)	-26,83	443,15 (e)	- 19,97
60 molécules de colza « chaîne à chaîne »	620,68 (b)	-26,31	487,62 (f)	- 23,35
60 molécules de coprah « tête à tête »	489,38 (c)	- 43, 07	369,44 (g)	- 26,99
60 molécules de coprah « chaîne à chaîne »	534,16 (d)	- 34, 29	432,99 (h)	0,56
DGEBA	422.88	-	-	-
TGPA	558.9	-	-	-
60 molécules de colza « tête à tête »	40.3	-	-	-
60 molécules de colza « chaîne à chaîne »	88.09	-	-	-
60 molécules de coprah « tête à tête »	-26.45	-	-	-
60 molécules de coprah « chaîne à chaîne »	9.55	-	-	-

Les conformations (a) et (b) correspondent à la figure 2.35,

Les conformations de (c) à (h) sont présentées en annexe 3.

Tableau 2.18 : Energies potentielles et énergies d'interaction déterminées par mécanique moléculaire.

Dans le tableau 2.18 sont présentées les énergies totales des composants dans leur conformation la plus stable (énergie totale minimale). Les ΔE calculées renseignent sur la

force des interactions solvant - pré-polymère. A un ΔE négatif correspond un système (solvant + pré-polymère) plus stable que les composants isolés.

Comme on peut le voir dans le tableau 2.18, les conformations qui présentent les énergies totales minimales correspondent à l'insertion de la résine du côté des groupements esters quelles que soient les combinaisons (ester/pré-polymère) envisagées.

Les ΔE correspondants aux conformations « tête à tête » sont tous négatifs, ce qui signifie que l'on est en présence d'interactions résines/ esters stabilisantes. L'ensemble du système est donc plus favorable énergétiquement que les composants pris séparément.

Nous avons réalisé des simulations à partir d'une conformation de départ où nous avons dispersé plusieurs molécules de pré-polymère dans l'ester.

Les premiers tests de simulation ont indiqué que les molécules de pré-polymères tendent à se rapprocher.

D'ailleurs, un calcul simple montre qu'en l'absence de solvant, les molécules tendent à s'agréger (ΔE négatif dans tableau 2.19).

Configuration	Niveaux énergétiques
8 molécules de triglycidyl p-aminophénol groupées	4241
8 molécules de triglycidyl p-aminophénol	8 x 558.9
	$\Delta E = -230 \text{ kcal}$

Tableau 2.19 : Calcul de la variation d'énergie associée à la formation d'un agrégat de 8 molécules de triglycidyl p-aminophénol.

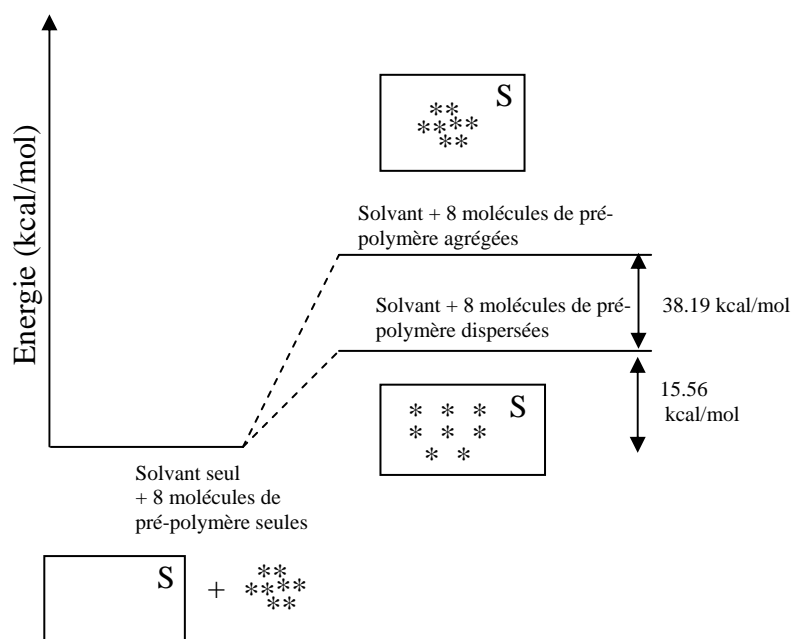
Le tableau 2.20 montre qu'il existe un minimum énergétique correspondant à l'insertion de 8 molécules groupées de pré-polymère, qui correspondrait à la concentration de saturation des esters méthyliques en pré-polymère, observé par chromatographie.

Ester méthylique de colza (60 molécules)	Energie totale (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)
+ 1 molécule de triglycidyl p-aminophénol	558.9	-26.83
+ 8 molécules de triglycidyl p-aminophénol	4241	53.76

Tableau 2.20 : Comparaison de la variation d'énergie du système comportant 1 ou 8 molécules de résine

Cependant, la valeur de ΔE pour le système contenant 8 molécules de TGPA est positive.

Finalement, on peut représenter les niveaux énergétiques de la manière suivante:



$S = \text{Solvant}$, $*$ = molécule de pré-polymère.

Figure 2.36 Diagramme d'énergie des systèmes : solvant + 8 molécules de pré-polymère agrégées, et Solvant + 8 molécules de pré-polymères dispersées.

Le tableau 2.19 et le diagramme de la figure 2.36 montrent que le système solvant + 8 molécules de pré-polymères dispersées est plus stable que le système solvant + 8 molécules de pré-polymère agrégées. Or, les études expérimentales mettent en évidence une solubilisation impliquant des agrégats de pré-polymère dans le solvant. La différence entre les résultats expérimentaux et les simulations de mécanique moléculaire peuvent s'expliquer par :

- les conditions de simulation (phase gaz, vide, 0 K)
- l'absence d'eau dans les solvants lors de nos simulations.

En effet, la présence d'eau dans les esters méthyliques d'acide gras (entre 7 et 28% molaire) favorise la solvation des agrégats par interaction polaire. Ceci peut augmenter la stabilité du système (solvant + pré-polymère + eau, figure 2.37).



*S = Solvant, * = molécule de pré-polymère*

Figure 2.37 Molécules d'eau entourant 8 molécules de pré-polymère agrégés dans le solvant

Finalement, les résultats obtenus indiquent que le processus de dispersion du pré-polymère peut correspondre à une solubilisation sous forme de molécules dispersées ou bien sous forme de petits agrégats stabilisés par les molécules d'eau. Des calculs complémentaires seraient nécessaires pour déterminer plus précisément la probabilité des deux phénomènes.

2.8.6 Calculs DFT : polarité des molécules de pré-polymère de résine époxy.

Des calculs DFT ont été effectués sur les pré-polymères de résine époxy avec la collaboration du CIRIMAT à l'ENSIACET de Toulouse (Dr. C. Dufaure). Pour chaque molécule de pré-polymère, une optimisation de la géométrie a été réalisée avec les conditions B3LYP/LANL2DZ. Elle a été suivie d'une analyse vibrationnelle (minimum) et d'un calcul de charges (Annexe 4). Le code de calcul utilisé est le Gaussian 03.

Tout d'abord, ces calculs ont permis de déterminer la répartition des charges sur les molécules isolées (Figure 2.38 et annexe 4)

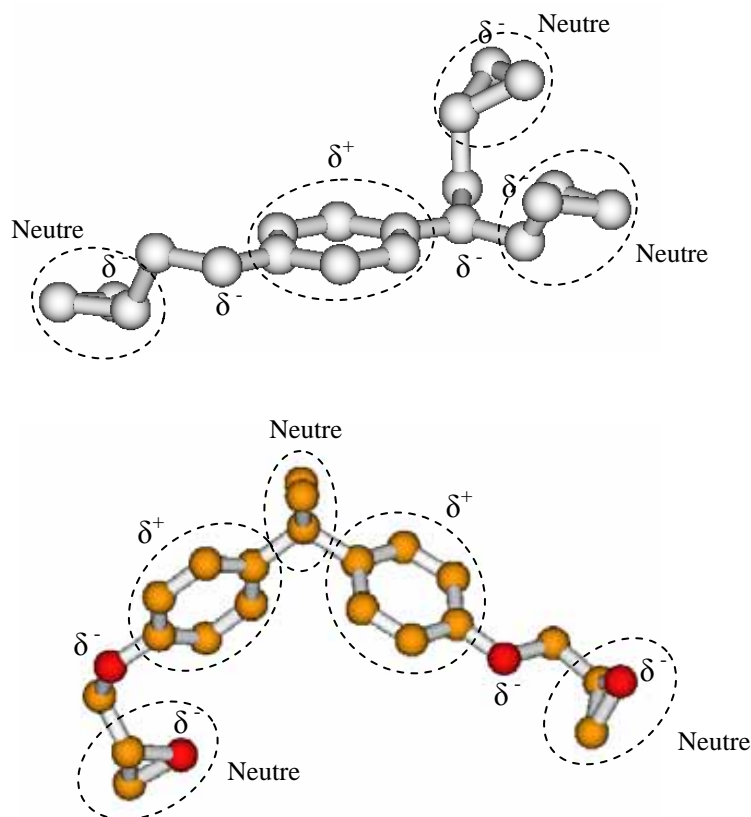


Figure 2.38 Répartition de charges dans les molécules de triglycidyl p-aminophénol et de diglycidyl éther de bisphénol A, obtenues par des calculs DFT (B3LYP/LANL2DZ).

Les représentations obtenues indiquent que la molécule de diglycidyl éther de bisphénol A présente une meilleure accessibilité vis-à-vis des molécules d'esters, alors que la molécule de triglycidyl p-aminophénol présente davantage d'encombrement stérique au niveau des deux groupements époxy.

D'autre part, les calculs de moments dipolaires sur les molécules de pré-polymère isolées ont permis de déterminer le moment dipolaire de chaque résine (tableau 2.20).

Pré polymère	Moment dipolaire (Debye)	Limite de solubilité (g.ml ⁻¹)
Diglycidyl éther de bisphénol A	5,14	0.2
Triglycidyl p-aminophénol	6,51	0.1

Tableau 2.20 Moment dipolaire des résines époxy issus des calculs DFT (B3LYP/LANL2DZ). Limites de solubilité des pré-polymères dans le laurate de méthyle déterminées expérimentalement.

Les moments dipolaires des esters ont été calculés par ailleurs par la méthode de MPEOE (Modified Partial Equalization of Orbital Electronegativity) [59] à l'aide du logiciel Molecular Modeling Pro de ChemSW. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.21.

Solvant	Moment dipolaire (Debye)
Caprylate de méthyle	1.09
Laurate de méthyle	1.09
Myristate de méthyle	1.09
Palmitate de méthyle	1.11
Stéarate de méthyle	1.09
Oléate de méthyle	1.12
Linoléate de méthyle	1.04

Tableau 2.21 Moments dipolaires des esters méthyliques calculés avec le logiciel Modeling Molecular Pro.

Conformément à nos attentes, les valeurs des moments dipolaires des esters méthyliques varient peu en fonction de la longueur de chaîne puisque c'est le groupement ester qui confère la polarité à la molécule.

Nous observons que l'écart entre moments dipolaires ($\mu_{\text{pré-polymère}} - \mu_{\text{ester}}$) est minimum pour le DGEBA et qu'il est plus accessible. Ces deux résultats sont en accord avec les mesures de limite de solubilité qui indiquent que le diglycidyl éther de bisphénol A se dissout plus facilement dans les esters que le triglycidyl p-aminophénol.

En conclusion à cette étude théorique, nous pouvons dire que les calculs de mécanique moléculaires renseignent sur les interactions moléculaires privilégiées en suggérant les arrangements les plus stables entre molécules de solvants et de soluté. De plus, ces calculs

montrent que la solubilisation impliquant la formation de petits agrégats de pré-polymères est possible d'un point de vue énergétique.

Les calculs DFT ont permis de qualifier la polarité des espèces et de corréler les résultats expérimentaux (limite de solubilité) avec des données issues de calculs théoriques (moments dipolaires, affinité solvant /soluté).

En définitive, la modélisation moléculaire associée aux calculs d'énergie potentielle valide l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus avec la balance de Langmuir, la diffusion de la lumière et le dosage des concentrations limites. A savoir, le processus de solubilisation peut être ainsi décrit pour le diglycidyl éther de bisphénol A : jusqu'à une concentration limite proche de 15 %, confirmée par la courbe de miscibilité, la résine se disperse dans un milieu solvant de façon idéale c'est-à-dire sans interaction entre les molécules de pré-polymère. Au-delà de cette concentration, les molécules de résines commencent à s'agréger. La résine est dès lors, dispersée sous forme d'agrégats qui peuvent être divisés par les ultrasons. En condition de sursaturation, les agrégats finissent par démixer du milieu. (Figure 2.28).

Par ailleurs, nous sommes en mesure d'expliquer les différences de solubilité observées pour les deux pré-polymères (Tableau 2.3).

D'une part, la détermination des moments dipolaires (Tableau 2.20) montre que le pré-polymère DGEBA moins polaire a plus d'affinité avec le milieu peu polaire des esters méthyliques d'acide gras.

D'autre part, on a également une énergie de surface plus faible avec le diglycidyl éther de bisphénol A que pour le triglycidyl p-aminophénol (Tableau 2.14). Cette configuration est favorable au processus de solubilité qui consiste à vaincre les énergies de surface et de cohésion du soluté pour assurer la séparation des molécules et la dislocation du réseau moléculaire.

2.9 Conclusions

L'étude de la solubilisation des pré-polymères de résine époxy diglycidyl éther de bisphénol A et triglycidyl p-aminophénol dans les esters méthyliques d'acide gras a nécessité la mise en œuvre d'un certain nombre de techniques complémentaires.

Ainsi, ces travaux ont permis d'identifier les paramètres clé qui gouvernent le processus de solubilisation des pré-polymères dans les esters d'acide gras

Dans ce processus, nous pouvons distinguer deux étapes : l'étape initiale de désorption physique du pré-polymère de la surface de l'acier puis l'étape de dispersion du pré-polymère dans le solvant (solubilisation).

- La première étape est régie par la compétition entre les interactions soluté/support, solvant/support et solvant/soluté.

L'évaluation des interactions avec le support par le biais de la mouillabilité, des tensions interfaciales et des interactions support/soluté et support/solvant, montre que le milieu solvant à base d'ester méthylique d'acide gras est favorable à la désorption des deux pré-polymères de la surface d'acier inoxydable.

De plus, les valeurs des énergies d'adhésion mettent en évidence que le pré-polymère DGEBA a tendance à se détacher le plus facilement de la surface.

Nous avons démontré que ce pré-polymère possède le caractère polaire le moins marqué d'après les composantes polaires d'Owens-Wendt et des moments dipolaires calculés des deux pré-polymères.

- L'étape de dispersion/solubilisation du pré-polymère dans le solvant repose sur les interactions soluté/solvant en relation avec les propriétés physico-chimiques du solvant (viscosité, énergie de cohésion, coefficients de diffusion, paramètres de solubilité de Hansen).

Nous avons montré que la dispersion du pré-polymère dans le solvant implique la formation de petits agrégats dont la taille (quelques micromètres) a été déterminée par granulométrie pour une solution saturée.

La mécanique moléculaire confirme d'ailleurs la tendance des molécules de pré-polymère à se rassembler, en présence des molécules d'ester organisées en systèmes lamellaires.

Les courbes de miscibilité des solutions de « pré-polymère dans ester » préparés à l'avance ou instantanément suggèrent l'intervention d'un phénomène d'agrégation qui s'amplifie avec le temps et s'avère réversible sous l'influence des ultrasons. Les calculs réalisés en mécanique moléculaire montrent que ce phénomène est possible d'un point de vue énergétique.

L'évaluation des tensions interfaciales ester/pré-polymère confirme de façon générale l'aptitude des esters d'acide gras à solubiliser les pré-polymères.

Les corrélations établies entre les propriétés physico-chimiques du solvant (ester) et les limites de solubilité ont permis de confirmer les résultats suivants, à savoir :

- parmi les esters d'acide gras testés, le caprylate de méthyle qui comporte la chaîne hydrocarbonée saturée la plus courte s'est avéré être le solvant le plus efficace,
- parmi les esters insaturés, l'oléate de méthyle a tendance à favoriser la solubilisation des pré-polymères.

Les différences de solubilité des pré-polymères dans les esters méthyliques d'acide gras s'expliquent par certaines de leurs caractéristiques :

- leur aptitude à la désorption du support, (l'énergie d'adhésion la plus faible possible avec le support et de tensions superficielles inférieures à celle du solvant),
- leur moment dipolaire le plus proche de celui du solvant,
- leur énergie de surface correspondant aux forces minimales à vaincre par le solvant pour fractionner la matrice de pré-polymère,
- l'accessibilité dans l'espace des molécules de pré-polymère par les molécules de solvant.

Il s'avère que le DGEBA répond à l'ensemble des propriétés énoncées ci-dessus, ce qui justifie son taux de solubilité plus élevé que celui du TGPA.

Les caractéristiques du solvant favorables à la solubilisation des pré-polymères concernent les points suivants ;

- une énergie de cohésion faible afin que les interactions solvant-solvant ne limitent pas l'insertion de molécules de pré-polymère au sein du réseau lamellaire des molécules de solvant,
- un coefficient de diffusion binaire « pré-polymères dans solvant » élevé,
- des paramètres de solubilité de Hansen (coordonnées du centre des sphères de solubilité) proches de ceux du pré-polymère,
- une tension interfaciale avec le pré-polymère minimale,
- un moment dipolaire similaire à celui du pré-polymère.

References

- [1] L. S. Penn, H. Wang, "Epoxy resins" in *Handbook of Composites*, 2nd Edition, Ed. Chapman and Hall, New York, (1998).
- [2] R. J. Varley, J. Hodgkin, G. P. Simon, Toughening of trifunctional epoxy system, V, Structure – Property Relationships of neat resin, *J. App. Pol. Sc.*, Vol. 77, 237-248 (2000).
- [3] L. Møller, C. Helweg, C. Pratt, A. Worup, C. Skak, Evaluation of Alternatives for Compounds under Risk Assessment in the EU, Bisphenol A , Environmental Project No. 901 2004, Danish Environmental Protection Agency, Danish Ministry of the Environment.
- [4] H. W. Hansmann, *Compendium « Composites »*, ASM Handbook, Oct, (2003).
- [5] W. H. Keesom, *Proc. Roy. Neth. Acad. Sci.* 18, 636 (1915).
- [6] W. H. Keesom, *Proc. Roy. Neth. Acad. Sci.* 23, 939 (1920).
- [7] W. H. Keesom, *Physik. Z.*, 22, 129, 643 (1921).
- [8] P. Debye, *Physik, Z.*, 21, 178 (1920).
- [9] P. Debye, *Physik, Z.*, 22, 302 (1921).
- [10] F. London, *Physik, Z.*, 63, 245 (1930).
- [11] R. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar values of liquids, *Pol. Eng. Sci.* 14, 147-154, (1974).
- [12] R. Fedors, *Pol. Eng, Sci*, 14, 147 (1974),
- [13] R. Fedors, *Pol. Eng, Sci*, 14, 472 (1974),
- [14] C. England, Gas solubilities in physical solvents, *Chem, Eng, Mag*, Archive, Vol. 93, Issue 8, p,63 (1986).
- [15] Ch. Hunter, J. Sanders, The Nature of pi-pi interactions, *J, Am, Chem, Soc*, (1990), 112, 5525-5534.
- [16] A. Hunter, K. M. Sanders, The Nature of π - π Interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), 112, 5525-5534.
- [17] P. Ruelle, U. W. Kesselring, The hydrophobic effect, 1, A consequence of the mobile order in H-bonded liquids, *J. Pharm. Sc.*, Vol 87, Issue 8, Aug, (1998), 987-997.
- [18] P. Ruelle, U. W. Kesselring, The hydrophobic effect, 2, Relative importance of the hydrophobic effect on the solubility of hydrophobes and pharmaceuticals in H-bonded solvents, *J. Pharm. Sc.*, Vol 87, Issue 8, Aug, (1998), 998-1014.
- [19] P. Ruelle, U. W. Kesselring, The hydrophobic effect, 3, A key ingredient in predicting n-octanol-water partition coefficients, *J. Pharm. Sc*, Vol 87, Issue 8, Aug, (1998), 1015-1024.

- [20] P. Ruelle, Universal model based on the Mobile Order and Disorder Theory for predicting lipophilicity and partition coefficients in all mutually imiscible two-phase liquid systems, *J, Chem, Inf, Comput, Sci*, 2000, 40, 681-700.
- [21] P. G. Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Collection Echelles, Editions Belin, Paris, (2002).
- [22] W. Zisman, F. M. Fowkes, (1964), *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, edited by F, M, Fowkes, Advances in Chemistry Series, No. 43 (American Chemical Society, Washington D.C.).
- [23] J.F. Padday, (1978), Ed. *Wetting, Spreading and Adhesion*, (Academic, New York).
- [24] L. Wilhelmy, (1863), Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers, *Ann, Phys*, 119, 177-217.
- [25] A. F. M. Barton, *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, CRC Press : Boca Raton, FL. (1983).
- [26] A. F. M. Barton, *Handbook of polymer-Liquid interaction Parameters and Solubility Parameters*, CRC, Press : Boca Raton, FL. (1990).
- [27] C. M. Hansen, *Ind. Eng, Chem. Prod. Res. Dev*, (1969), 8 (1) 2-11.
- [28] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters, a User's Handbook*, CRC Press LLC, Boca Raton FL (2000).
- [29] D. W. van Krevelen, P. J. Hoftyzer, *Properties of Polymers : Their estimation and correlation with Chemical structure*, 2nd ed. Elsevier, Amsterdam, (1976).
- [30] A. Beerbower, *Environmental capability of Liquids in Interdisciplinary Approach to Liquid Lubricant Technology*, NASA Publication SP-318, (1973), 365-431.
- [31] C. M. Hansen, A. Beerbower, *Solubility Parameters in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Suppl. Vol. 2nd ed. A. Standen, A, Ed. Interscience, New York, (1971), 889-910.
- [32] R. F. Fedors, A Method for estimating both the Solubility parameters and Molar Volumes of Liquids, *Polym, Eng, Sci*, 14 (2), 147-154, 472, (1974).
- [33] W. Archer, Determination of Hansen Solubility Parameters for Selected Cellulose Ether Derivatives, *Ind, Eng, Chem, Res*, 1991, 30, 2292-2298.
- [34] P. de Lany, *OCL* 12 (4), (2005).
- [35] F. Onofri, Etat de l'Art de la Granulométrie Laser en Mécanique des Fluides, 9^e Congrès Francophone de Vélocimétrie Laser, 14-17 Sept, (2004r).

- [36] G. Mie, Beitrage zur optik truber medien, speziell kolloidaler metallosungen, *Ann. Phys.* 25 pp. 377-452, (1908).
- [37] J. Jeener, B. H. Meier, P Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 71, 4546 (1979).
- [38] B. H. Meier, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 6441, (1979).
- [39] A. G. Palmer, *Chem. Rev.* 104, 3623, (2004).
- [40] J. Zheng, K. Kwak, J. Asbury, X. Chen, I. Piletic, M. Fayer , Ultrafast dynamics of Solute- Solvent complexation observed at thermal equilibrium in real time, *Science*, 26 (Aug, 2005), Vol, 309, pp, 1338-1343.
- [41] T. Young, An essay on the cohesion of fluids, *Phil. Trans. R. Soc.* London, 95 (1805) 65-87.
- [42] D.K. Owens, R.C. Wendt, «Estimation of the surface free energy of polymers, *J. App. Poly. Sci.* 13, pp, 1741-1747, (1969).
- [43] E. Bertrand, *Transitions de mouillage : rôle des interactions entre interfaces*, Publibook, Paris, (2003).
- [44] J. Meunier, D. Bonn, Le mouillage dans tous ses états, *Images de la Physique* (2001-2002) 56,
- [45] C. J. van Oss, M. K. Chaudhury and R. J. Good, Additive and Nonadditive Surface Tension Components and the Interpretation of Contact Angles, *Langmuir*, 4 (1988), 304.
- [46] C. J. van Oss, M. K. Chaudhury and R. J. Good, *Advan. Colloid Interface Sci.*, Monopolar surfaces, Volume 28 , 1987, Pages 35-64 (1987).
- [47] C. J. van Oss, M. K. Chaudhury and R. J. Good, Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems, *Chem Rev.* (1988), 88, 927-941.
- [48] *a.* C. J. van Oss, *Forces interfaciales en milieux aqueux*, Masson, Paris, 1996. *b.* J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces (Academic Press London , 1985). *c.* J. N. Israelachvili et P. M. McGuiggan, (1988), *Science* 241, 795.
- [49] S. G. Page, J. C. Berg, J.-A. E. Manson, Characterization of epoxy resin surface energetics, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 15, No.2, pp 153-170 (2001)
- [50] Y. Lee, H. J. Kim, M. Rafailovich, J. Sokolov, Curing monitoring of phenolic resol resins via atomic force microscope and contact angle, *Int. J. Adh. Adh.* 22 (2002) 375-384.
- [51] G. L. Jr. Gaines, *Insoluble Monolayers at Liquid-gas interfaces*, Wiley, New York (1966).

- [52] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films, From Langmuir-Blodgett to Self Assembly*, Academic Press, San Diego, 1991.
- [53] G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum, New York, 1990.
- [54] M. Fix, M. Sieber, M. Overs, H. Schäfer, H-J, Galla, Temperature dependent phase behaviour of dihydroxy octadecanoic acid methyl esters : Influence of stereochemistry and position of the second polar moiety, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000, 2, 4515-4520.
- [55] D. H. Andrews, *Phys. Rev.*, 1930, 36, 544.
- [56] P. K. Weiner, P. A. Kollman, *Comput. Chem.* 1981, 2, 287.
- [57] M. Karplus, *J. Comput. Chem.* 1983, 4, 187.
- [58] Insight Moduling Env., San Diego, CAL. Accelrys Software Inc. 2005.
- [59] J. Gasteiger, M. Marsili, *Tetrahedron* 36:3219 (1980).

3. ETUDE DE LA SOLUBILITE DES PRE-POLYMERES DE RESINE EPOXY EN MILIEU CO₂ SUPERCRITIQUE EN PRESENCE OU NON D'UN COSOLVANT D'ORIGINE NATURELLE.

Les résultats de solubilité du triglycidyl p-aminophénol et du diglycidyl éther de bisphénol A dans les esters méthyliques d'acide gras présentés dans le chapitre 2 restent insuffisants dans le cadre de l'application du nettoyage industriel de pré-polymères de colles. Ceci nous a conduit à mettre en œuvre la technologie du dioxyde de carbone à l'état supercritique (CO₂-SC), procédé propre et respectueux de l'environnement. En effet, depuis quelques années, le CO₂-SC est évalué dans de nombreuses études comme substitut potentiel de solvants COV et/ou toxiques [1]. Il présente l'avantage d'être non toxique, non inflammable, généralement inerte chimiquement, facilement éliminable et peu onéreux [2].

L'objectif de notre étude a donc été d'améliorer la solubilisation des deux résines époxy en utilisant le CO₂-SC associé ou non à un co-solvant d'origine naturelle, tels que les esters d'huile végétale.

Présentons tout d'abord les propriétés physico-chimiques du CO₂-SC ainsi que ses différents domaines d'application.

3.1 Propriétés du CO₂ à l'état supercritique.

L'état thermodynamique d'un corps pur est décrit par trois variables : la pression (P), la température (T) et le volume molaire (V) ou plus généralement la masse volumique (ρ). Pour tout composé, il existe une relation entre ces trois variables, appelée équation d'état, représentée par une surface dans le référentiel (P, ρ , T). On raisonne généralement sur les projections de cette surface sur les plans (P, T) et (P, ρ).

Trois états principaux peuvent être définis pour les corps purs : solide, liquide et gazeux. Dans le diagramme de phases (P, T) (figure 3.1), les régions correspondants à ces trois états sont concourantes au point triple où les trois phases (solide, liquide et gaz) sont en équilibre.

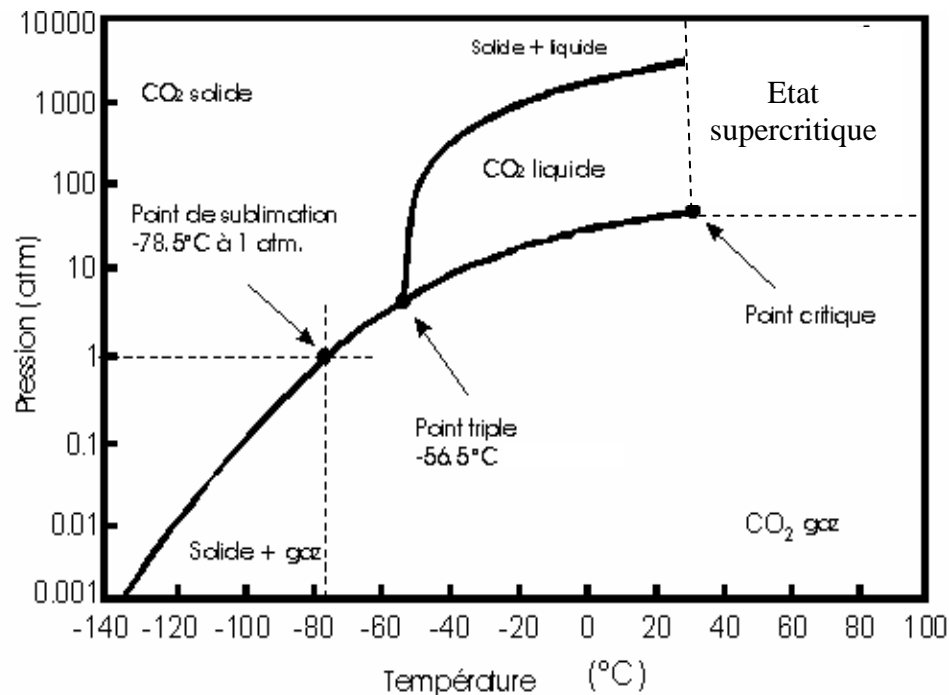


Figure 3.1 Diagramme de phases P vs T du CO_2 .

La courbe de vaporisation correspondant à l'équilibre liquide-vapeur présente un point d'arrêt appelé point critique, caractérisé par une pression P_c , une température T_c et une masse volumique ρ_c . Au point critique (P_c , T_c), l'état thermodynamique est un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux appelé état critique. Au delà de ce point, le corps est dans un état dit supercritique.

Ainsi, le CO_2 est caractérisé par une température critique (T_c) de 31°C , une pression critique de 73,8 bars et d'une densité critique de $0,466 \text{ g/cm}^3$. Si l'on s'éloigne de ce point, la phase supercritique présente des propriétés intermédiaires entre celles des liquides et des gaz. La masse volumique d'un fluide supercritique se rapproche de celle d'un liquide, sa viscosité de celle d'un gaz. Sa diffusivité est intermédiaire entre celles du liquide et du gaz.

3.1.1 Masse Volumique

La masse volumique est un paramètre important dans la compréhension de la technologie du fluide supercritique. Dans les diverses applications faisant appel aux fluides supercritiques, le choix de conditions opératoires (pression et température) est lié à la valeur de la masse volumique désirée. Ce paramètre influe en effet sur d'autres propriétés physico-chimiques telles que le pouvoir solvant et la polarité du fluide, ainsi que sur la solubilité des solutés.

Le diagramme de phase (P, ρ) est une illustration de la variation de la masse volumique du dioxyde de carbone en fonction de la pression et de la température (figure 3.2).

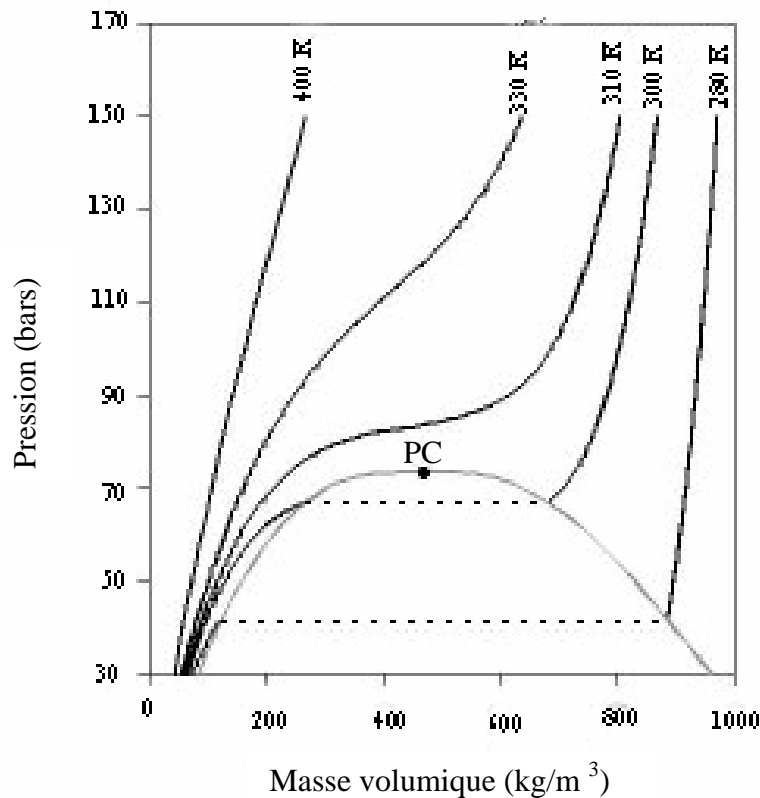


Figure 3.2 Diagramme de phases P vs masse volumique du CO_2 .

A température constante, la masse volumique augmente rapidement avec la pression. Au voisinage du point critique (PC), une faible variation de la pression permet d'obtenir un

changement important de la masse volumique. Le fluide présente alors une compressibilité quasi infinie.

A pression constante, la masse volumique diminue lorsque la température augmente.

D'après la figure 3.2, dans le cas du dioxyde de carbone, il est possible de moduler la valeur de la masse volumique entre 0,2 et 0,8 g/cm³ pour de faibles variations du couple pression/température dans un domaine de pression et de température proche du point critique.

3.1.2 Viscosité et diffusivité

A température constante, la viscosité augmente avec la pression. Sa valeur tend vers celle du liquide (figure 3.3).

A pression constante, la viscosité diminue avec la température

La diffusivité D_{11} caractérise la diffusion des molécules du fluide dans le fluide lui-même. Elle est inversement proportionnelle à la viscosité.

A température constante, la diffusivité diminue avec la pression. A pression constante, la diffusivité augmente avec la température.

La viscosité et la diffusivité d'un fluide supercritique sont les propriétés qui vont faciliter le transfert de masse et réduire les limitations diffusionnelles classiques [3a].

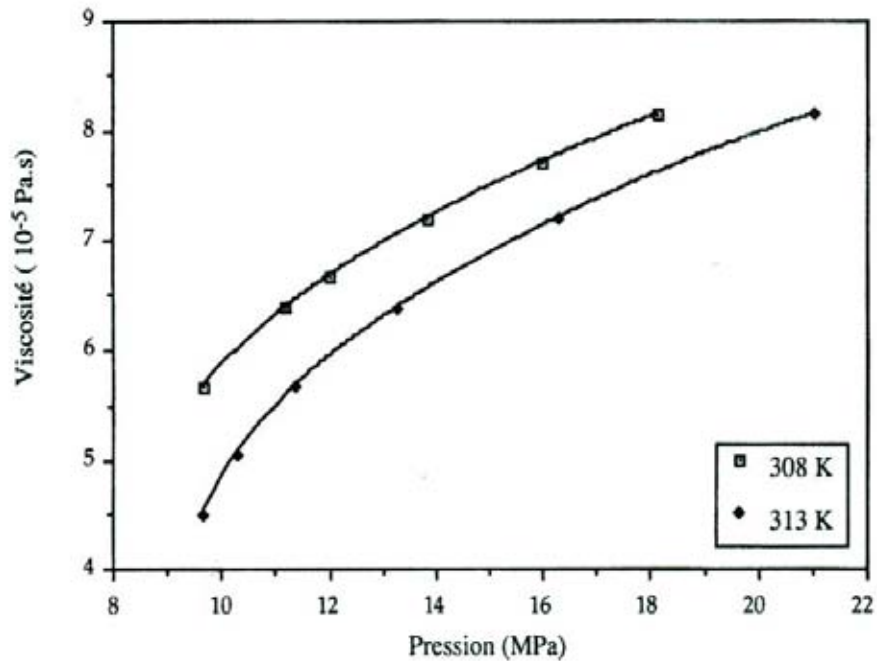


Figure 3.3 Variation de la viscosité du dioxyde de carbone selon la pression

3.1.3 Pouvoir solvant

Le pouvoir solvant d'un fluide supercritique dépend de son état physique décrit par sa pression, sa température et sa masse volumique. C'est « l'effet d'état ».

Il dépend également de la nature chimique du fluide, c'est-à-dire de sa polarité, de ses propriétés acide-base... C'est « l'effet chimique ».

Dans le cas du dioxyde de carbone supercritique, son pouvoir solvant a été déterminé par plusieurs auteurs par la mesure du paramètre de solubilité δ de Hildebrand [3b], de la constante Ω de Bergson [4], de l'énergie de transition molaire $E_{T(30)}$ [4-6] et des paramètres π^* , α , β de Kamlet-Taft [4, 5]. Ces paramètres sont définis ci-dessous.

- Le paramètre de solubilité δ de Hildebrand [7] :

δ permet d'évaluer les interactions solvant/solvant. Ce paramètre caractérise le pouvoir solvant du fluide.

Dans le cas des fluides supercritiques, δ est défini par l'expression 3.1 [8]

$$\delta = 1,25 \text{ Pc}^{1/2} \cdot \rho / \rho_1 \quad (3.1)$$

δ = Paramètre de solubilité ((cal/cm³)^{1/2})

P_c = Pression critique (atm)

ρ et ρ_1 = Masses volumiques du fluide supercritique et du liquide (g/cm³)

- Les paramètres π^* , α , β de Kamlet-Taft [9]

Le paramètre π^* caractérise la polarité / polarisabilité du solvant. C'est un paramètre déterminé à partir des mesures spectroscopiques sur les déplacements hypsochromes ou bathochromes de nombreux indicateurs solvatochromes selon la polarité du solvant.

Le paramètre α caractérise l'acidité d'un solvant donneur de liaison hydrogène (HBD). Ce paramètre décrit la capacité du solvant protique à établir une liaison hydrogène solvant-soluté plus ou moins marquée selon l'acidité du proton du solvant. Il est déterminé à partir de la fréquence maximale d'adsorption d'indicateurs solvatochromes.

Le paramètre β caractérise la basicité d'un solvant accepteur de liaison hydrogène (HBA). Ce paramètre décrit la capacité du solvant aprotique à établir une liaison hydrogène solvant-soluté plus ou moins marquée selon l'acidité du proton du soluté. Il est déterminé à partir de la fréquence maximale d'adsorption d'indicateurs solvatochromes.

Les valeurs de ces paramètres pour le dioxyde de carbone supercritique (CO₂-SC) sont regroupées dans le tableau 3.1 et comparées avec celles de solvants conventionnels.

Les paramètres δ , π^* , α et β dépendent de la pression et de la température du dioxyde de carbone supercritique. Leurs valeurs enregistrent de fortes variations pour une masse volumique comprise entre 0.1 et 0.4 g/cm³ [3, 5].

Solvant	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	π^*	α	β
CO ₂ -SC	7-9 ^a	-0,52 ^c	0,2 - 0 ^c	-0,2 - -0,07 ^e
	2-6 ^b	-0,8 - 0 ^d		
Cyclohexane	8,2 ^f	0,00 ^g	0,00 ^g	0,00 ^g
Toluène	8,9 ^f	0,54 ^g	0,00 ^g	0,11 ^g
Heptane	7,5 ^f	-0,08 ^g	0,00 ^g	0,00 ^g
Hexane	7,3 ^f	-0,08 ^g	0,00 ^g	0,00 ^g
Perfluoro-n-octane	-	-0,41 ^g	0,00 ^g	0,00 ^g

^a Valeur calculée à partir de l'équation (3.1) : $P=9-13$ MPa, $T=313-340$ K

^b Valeurs données par Ikushima et coll. [3] : $P=7-20$ MPa, $T=323$ K.

^c Valeur déterminée par Hyatt [4] $P=8,5$ MPa, $T=314$ K

^d Valeur déterminée par Ikushima et coll. [5] : $P=5,9-28,5$ MPa, $T=313-353$ K.

^e Valeur déterminée par Sigman et coll. [10] : $T=309-315$ K, $P=8-15$ MPa.

^f Valeur donnée par Barton [11] : $T=298$ K

^g Valeur déterminée par Kamlet et coll. [9]

Tableau 3.1 Paramètres décrivant le pouvoir solvant de différents solvants.

Il ressort des valeurs des paramètres précités, que dans les conditions de pression et de température généralement utilisées pour les essais ($\rho < \text{g/cm}^3$), on peut noter que :

- Le dioxyde de carbone supercritique est un solvant apolaire ($\mu = 0$ D) avec une polarisabilité^{***} faible ($\alpha = 26,5 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$) [12]
- Le dioxyde de carbone supercritique a une polarité modulable par la pression. Elle est comparable à celle des solvants hydrocarbonés aliphatiques et aromatiques.
- Le paramètre π^* varie entre -0,3 et 0. Le dioxyde de carbone supercritique a une dipolarité/polarisabilité inférieure à celle des solvants hydrocarbonés et de l'ordre de celles des solvants pefluorocarbonés.
- Les paramètres α et β sont quasi nuls [5]. Le dioxyde de carbone n'a pas de caractère acide ou basique.

Ces donnés suggèrent que le dioxyde de carbone supercritique peut être considéré, du fait de son comportement, comme un solvant avec des propriétés particulières :

- compressibilité infinie
- faible viscosité
- faible polarité/polarisabilité.

^{***} La polarisabilité α est différente du paramètre π^* de Kamlet-Taft qui caractérise la dipolarité/polarisabilité d'un solvant.

Le paramètre δ du CO₂-SC est représenté dans la figure 3.4 comme fonction de la pression et de la température du système. [13]

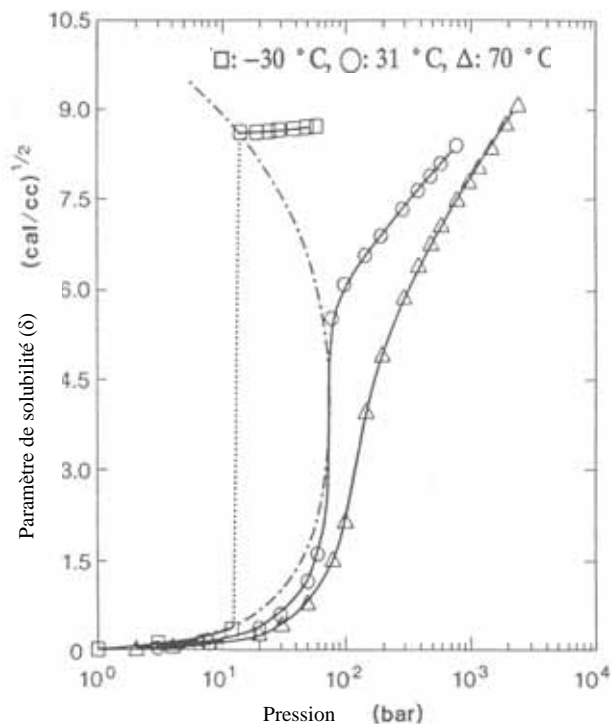


Figure 3.4 .Paramètre de solubilité de Hildebrand (δ) du CO₂ en fonction de la pression et de la température du système.

Le paramètre de solubilité (δ) du CO₂ en phase gazeuse est pratiquement nul, alors qu'il est comparable à celui d'un hydrocarbure pour le CO₂ liquide. A -30°C, le saut de δ est dû à la condensation de la vapeur en liquide. Au delà de la température critique, il est possible de modifier le paramètre de solubilité par des faibles variations isothermiques de pression ou isobariques de température.

3.1.4 Influence des co-solvants

On peut ajouter à un fluide supercritique une faible quantité (1-5% masse) d'un autre solvant, appelé co-solvant ou entraîneur, pour modifier la solubilité des solutés.

Dans le cas du dioxyde de carbone supercritique, l'effet entraîneur peut être expliqué soit en terme de polarisabilité, soit en termes d'interactions chimiques.

Un co-solvant polaire (méthanol, éthanol, acétone,...) entraîne des interactions intermoléculaires dipôle-dipôle et des interactions spécifiques type liaisons hydrogène, échangeur/donneur de protons entre le co-solvant et le soluté polaire [12]. Ces interactions chimiques entraînent une augmentation de la solubilité des solutés. Plusieurs modèles thermodynamiques ont été développés pour corréliser et dans quelques cas prédire les effets du co-solvant sur la solubilité. [13]

Il peut aussi exister des interactions spécifiques entre le dioxyde de carbone supercritique et le soluté [12] ou entre le dioxyde de carbone supercritique et le solvant [14]. En effet, le dioxyde de carbone a un moment quadripolaire important et peut participer à des interactions de type acide-base.

La nature du co-solvant permet de solubiliser sélectivement certains solutés par rapport à d'autres.

En conclusion, le point critique du CO₂ est facilement accessible. Ces propriétés sont modulables et contrôlables soit par des variations de la pression ou bien par l'ajout de co-solvants polaires ou apolaires.

Outre sa non toxicité, sa non inflammabilité, le CO₂ supercritique présente aussi l'avantage d'être efficace dans des nombreux domaines comme ceux de la réaction chimique, de l'extraction, du fractionnement, de la chromatographie et du nettoyage industriel. C'est ce que nous allons aborder dans le paragraphe suivant.

3.2 Domaines d'application

Les domaines d'utilisation du CO₂-SC ont considérablement augmenté depuis une vingtaine d'années.

A ses débuts, la technologie des fluides supercritiques a principalement touché les domaines de l'extraction et du fractionnement. Puis, elle a évolué dans ces domaines et s'est aussi développée en chromatographie et dans des réactions chimiques.

3.2.1 Réactions en phase supercritique

Les fluides supercritiques peuvent être employés soit en tant que solvants inertes, soit en tant que réactifs [15-18].

3.2.1.1 Le CO₂-SC comme solvant de réaction

La réactivité chimique ou enzymatique dans le CO₂ supercritique peut être contrôlée par les propriétés intrinsèques du fluide supercritique.

Les volumes molaires partiels des solutés et le charisme moléculaire dans des conditions de pression voisines de la pression critique du système peuvent conduire à une augmentation de la constante de vitesse de réaction ou à une stéréosélectivité plus importante.

Par exemple, lors de l'estérification autocatalytique de l'anhydride phthalique par le méthanol dans le CO₂-SC [19], les constantes de vitesse sont fortement augmentées lorsque la pression approche la pression critique du système. Un autre exemple est l'estérification de l'acide oléique par le (±)-citronellol catalysée par la lipase *Candida cylindracea* dans le CO₂-SC [20]. La pureté optique de l'ester varie de 23,4 à 0% pour une pression variant de 7,6 à 19 MPa sous 308 K. L'effet de la pression sur la stéréosélectivité s'explique par la variation de la taille des agrégats se formant dans le CO₂-SC. Plus la pression est proche du point critique, plus les agrégats sont volumineux (volumes molaires partiels élevés). L'enzyme est alors déformée par ces agrégats dans une structure stérique favorisant l'attaque du (S)-(-)-citronellol sur le complexe activé impliqué dans la réaction d'estérification.

La viscosité dans le CO₂-SC est plus faible que dans les solvants liquides conventionnels, ce qui permet l'amélioration des propriétés de transport. Par exemple, en catalyse hétérogène, le CO₂-SC permet d'éviter la condensation capillaire et la conséquente obstruction de pores du catalyseur [21]. Le catalyseur aura une durée de vie plus longue qu'en milieux conventionnels. De même, dans les réactions biphasiques gaz-solide, le CO₂ - SC accélère le transfert de réactifs ou produits à la surface du solide.

Par exemple, nous pouvons citer l'oxydation des fibres de cellulose par le dioxyde d'azote dans le CO₂-SC. Dans cet état, le CO₂ aussi dense qu'un liquide avec une viscosité aussi faible qu'un gaz permet, d'une part, de jouer le rôle de solvant en distribuant le réactif

NO₂ de façon homogène dans les fibres, et d'autre part, d'obtenir une vitesse de réaction élevée. En fin de réaction, une diminution de la pression conduit au retour à l'état gazeux du CO₂ pour être séparé du produit final et recyclé. Cette oxydation sélective permet de conférer à la cellulose de remarquables propriétés, rendant ce matériau hémostatique, antimicrobien et dégradable par les organismes supérieurs, lui ouvrant ainsi la voie pour la fabrication d'implants chirurgicaux à biorésorbabilité contrôlée [22].

Les coefficients de diffusion varient de façon importante avec la pression et la température notamment à proximité du point critique. Par exemple, pendant la formation de l'excimère du pyrène dans le CO₂-SC [23], réaction contrôlée par la diffusion, la constante de vitesse augmente de 1,1 à 1,7 10⁻¹¹ mol⁻¹s⁻¹ pour une diminution de la pression de 8,8 à 7,5 MPa sous une température de 305 K.

La polarité du milieu réactionnel, dépendant également des paramètres pression et température mis en œuvre, peut être ajustée facilement pour obtenir une meilleure sélectivité de la réaction [6, 24,25] ou une vitesse de réaction plus élevée [22].

Comme on l'avait vu précédemment, le pouvoir solvant du CO₂-SC peut varier en modifiant la pression et la température. Un faible changement de pression du CO₂-SC peut modifier le pouvoir solvant et par conséquent avoir un effet thermodynamique sur la vitesse ou sur la constante d'équilibre de la réaction.

Le pouvoir solvant du CO₂-SC permet de solubiliser les réactifs.

Des réactions conventionnellement réalisées dans des systèmes multiphasiques peuvent être réalisées dans une seule phase homogène en milieu supercritique. La réaction n'est alors plus limitée par le transfert de masse comme en milieu classique et la vitesse de réaction augmente [21].

Le CO₂-SC, dans certains cas, est utilisé comme un outil permettant d'étudier l'influence des effets de solvant sur le mécanisme réactionnel. En effet, des variations de pression du milieu supercritique conduisent à des modifications du pouvoir solvant en partie dues à changements de polarité et de viscosité du solvant. L'intérêt de cette méthode réside

dans la possibilité de l'utilisation d'un solvant unique (le CO₂-SC) au lieu d'une série de solvants de nature différente (avec divers groupements fonctionnels).

3.2.1.2 Le CO₂-SC comme réactif

Les études de réactions mettant en œuvre le CO₂-SC en tant que réactif ont débuté il y a une dizaine d'années. La réactivité du CO₂-SC en présence de silicium et magnésium a été testée par Kaszuba et coll. [15] avec comme objet l'étude de la réaction du CO₂-SC avec des composés géologiques permettant de diminuer les gaz à effet de serre. Chung-Sung et coll. [16] ont étudié la copolymérisation de l'allyl glycidyl éther avec du CO₂-SC à 60°C et 400 psi. Le polyéther carbonate obtenu est ensuite utilisé pour la synthèse du composite polyéthercarbonate-silice. Darensbourg, et coll. [17,18] ont développé la copolymérisation de l'oxyde de cyclohexane avec du CO₂-SC arrivant à l'ouverture du cycle époxyde pour obtenir le poly(cyclohexylène)carbonate.

3.2.2 Extraction-Séparation en milieu supercritique

3.2.2.1 Extraction à l'aide du CO₂-SC

Le principe de l'extraction par les fluides supercritiques est liée à la variation du pouvoir solvant du fluide selon sa pression et température.

L'extraction peut être réalisée soit sur une matrice solide (extraction liquide-solide) préalablement broyée, soit sur une matrice liquide (extraction liquide-liquide).

Le principe de l'extraction est le suivant : la matière première est introduite dans l'extracteur, puis le composé désiré est extrait de la matrice en milieu supercritique. Une détente isotherme de l'état supercritique à l'état gazeux, où le pouvoir solvant est plus faible, permet de récupérer le soluté dans le séparateur. Le solvant gazeux est ensuite liquéfié par refroidissement, recompressé pour atteindre la pression d'extraction (supérieure à Pc) puis réchauffé à une température supérieure à Tc avant d'être admis dans l'extracteur. Ce cycle est réitéré durant toute l'extraction.

Dans la technique d'extraction avec le CO₂-SC, on exploite la combinaison du pouvoir solvant similaire à celui des liquides, et des propriétés de transport, similaires à celles de gaz, sachant que l'ensemble des propriétés du fluide, sont très sensibles aux changements de pression et de température notamment lorsqu'on s'approche du point critique. En fait, de faibles changements de pression et de température permettent d'effectuer des séparations difficiles ou complexes. En plus, le point critique du CO₂ est relativement bas, surtout en température. Enfin, cette technique est parfaitement adaptée au traitement des substances sensibles à la chaleur ne pouvant pas être séparées par une distillation conventionnelle.

Comme exemple nous pouvons citer la décaféination du café par extraction avec le CO₂-SC. Elle a été la première application industrielle développée à la fin des années 70. D'autres applications ont été développées comme les extractions de cholestérol du beurre [26], de la graisse de cacao des grains de cacao [27], l'extraction de nicotine des feuilles de tabac [28], de produits volatils (phytol, spathulenol) des feuilles séchées de *Calendula officinalis* [29,30], des terpènes, des lactones et des flavonoides des feuilles de Ginkgo biloba [31] de la de l'extraction à l'aide du CO₂-SC.

3.2.2.2 Fractionnement à l'aide du CO₂-SC

Le fractionnement est employé soit pour la séparation de familles de molécules voisines d'un milieu liquide, soit pour fractionner un milieu d'extraction complexe.

Pour séparer des familles de molécules voisines, l'extraction est menée dans un contacteur multiétage avec une circulation à contre-courant. On augmente la sélectivité de la séparation en utilisant un reflux d'extrait. Ce reflux peut être soit un reflux « interne » obtenu en imposant un gradient thermique le long du contacteur, soit un reflux « externe » obtenu en séparant une partie de l'extrait et en le réinjectant dans la partie supérieure du contacteur. Les composés insolubles vont changer de phase et provoquer le reflux.

Pour fractionner un milieu d'extraction complexe, la détente est scindée en plusieurs étapes. Les composés sont séparés selon leur affinité respective vis-à-vis du solvant ou bien par la sélection de la pression et température d'extraction ou par l'addition d'un co-solvant. Par exemple, pendant l'extraction du poivre noir, une première étape d'extraction à 300 bar, et à 30°C donne un rendement en huile essentielle de 2.1% et un rendement en pipérine

(composée à l'origine du goût piquant) de 0.6%. La deuxième étape d'extraction à 312 bar, et à 58°C produit un rendement plus pauvre en huile essentielle (0.7%), mais un rendement de pipérine beaucoup plus grand (5.2%). [31]. D'autres applications sont rassemblées dans le tableau 3.2.

Domaine	Objet	Solvant	Développement	Remarques
Environnement	Désasphaltage de résidus pétroliers	Propane Butane Pentane	Unités industrielles	Procédé R.O.S.E.
Environnement	Extraction d'éthanol d'une solution aqueuse à 30% massique	CO ₂	Unités industrielles (Japon)	Obtention d'éthanol à 90% massique
Alimentaire	Déterpénation d'essences d'agrumes	CO ₂	Unités industrielles (USA) Pilotes	Séparation très difficile
Alimentaire	Fractionnement d'esters (huile de poisson)	CO ₂	Laboratoire	Séparation par un gradient de pression
Alimentaire	Fractionnement de triglycérides (huile du beurre)	CO ₂	Grande activité (USA, Japon, Europe)	Séparation suivant le poids moléculaire

Tableau 3.2 Applications du fractionnement supercritique fluide/liquide [21]

3.2.2.3 Chromatographie en phase supercritique

La chromatographie en phase supercritique, CPS (en anglais SFC : Supercritical Fluid Chromatography) met en œuvre, comme phase mobile, un fluide ou un mélange de fluides porté au-delà du point critique par un contrôle adéquat de la température et de la pression. Ceci est une méthode d'introduction récente, que l'on peut considérer comme intermédiaire entre la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie en phase liquide (CPL). En effet, la CPG exige simultanément la volatilité et la stabilité thermique des solutés ; quant à la CPL, elle présente deux limitations : l'obtention difficile de grandes efficacités, l'absence de détecteur aussi universel et sensible que le détecteur à ionisation de flamme (DIF) de la CPG.

Par suite, lorsqu'on est confronté à la séparation d'un mélange complexe de solutés non volatils, thermosensibles et non aisément détectables, on peut envisager de mettre en œuvre la CPS associée aux détecteurs de la CPG.

Enfin, la CPS possède des caractéristiques propres qui en font une technique chromatographique performante aussi bien avec des colonnes capillaires qu'avec des colonnes remplies : la rétention des composés dépend essentiellement de la masse volumique du CO₂-SC (de la pression et de la température) et de l'addition d'un solvant polaire à faible teneur dans CO₂-SC (notamment avec les colonnes remplies). De courts temps de rétention sont obtenus en raison de la diffusion rapide des solutés dans les fluides supercritiques du fait de leur faible viscosité. En effet, la faible viscosité du solvant autorise des débits élevés. Ainsi, les temps d'analyse peuvent être 10 à 20 fois plus courts qu'en CPL.

Les composés peuvent être analysés de deux manières différentes : soit dans le fluide à l'état supercritique ou subcritique, soit après décompression du fluide à l'état gazeux. La CPS utilise donc, à la fois des détecteurs de la CPL (spectrophotométrie UV, spectrophotométrie IRTF) et des détecteurs de la CPG (ionisation de flamme et spectrométrie de masses).

La CPS préparative présente l'avantage, par rapport à la CPL, d'une récupération rapide des solutés par détente de la phase mobile.

Un schéma simplifié d'un appareil de chromatographie en phase supercritique est représenté dans la figure 3.5.

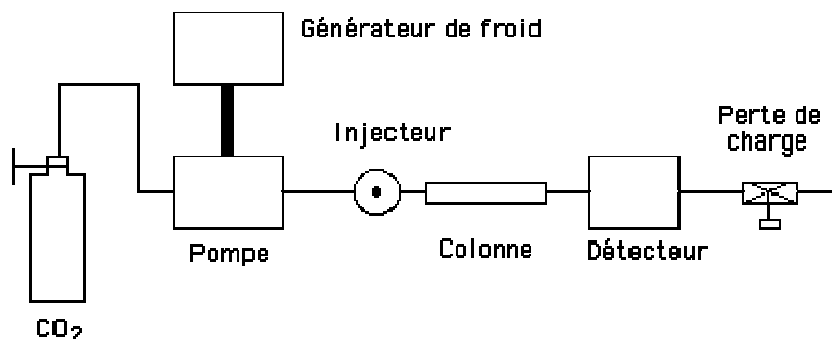


Figure 3.5 Schéma simplifié d'un appareil de chromatographie en phase supercritique.

3.2.2.4 Le CO₂-SC comme solvant de nettoyage industriel

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1 du manuscrit, depuis plus d'une décennie, un certain nombre de solvants organiques utilisés par les industries mécaniques, optiques, électriques, micro-électroniques, etc, sont soumis à des restrictions réglementaires imposant soit l'interdiction de certains composés ou bien la réduction des émissions de COV par limitation des quantités de solvant utilisé ou par modification des équipements de nettoyage industriel ou enfin par substitution de solvant. Ces contraintes rendent aujourd'hui compétitives des technologies propres jugées il y a quelques années trop coûteuses. Parmi celles-ci, le Commissariat à l'Energie Atomique en partenariat avec l'entreprise savoyarde Unitech Annemasse a mis en place une technique de nettoyage et de dégraissage des pièces métalliques par CO₂-SC qui permet d'assurer un traitement de haute qualité sans aucune atteinte à l'environnement.

Comparés aux équipements de nettoyage à l'aide de solvants chlorés, les avantages de ce procédé sont :

- sa sécurité d'utilisation (absence de toxicité et de point éclair du CO₂),
- son coût d'exploitation faible,
- l'absence de risque de corrosion
- l'obtention d'une haute qualité de propreté (proche du nettoyage de précision [1 µg/cm²]),

- l'absence de traces résiduelles de solvant sur les pièces nettoyées,
- la suppression des opérations de rinçage et de séchage,
- et le recyclage quasi total du CO₂ et les faibles rejets.

Les applications faisant appel à la technologie du CO₂-SC sont très variées. Cette dernière commence à être appliquée dans des domaines qui n'avaient pas été explorés jusqu'à présent.

Ce procédé très attirant sur le plan sanitaire et environnemental nous a amené à mettre en œuvre cette technologie alternative dans le cadre du nettoyage de pré-polymères de résine époxy sur des pièces métalliques.

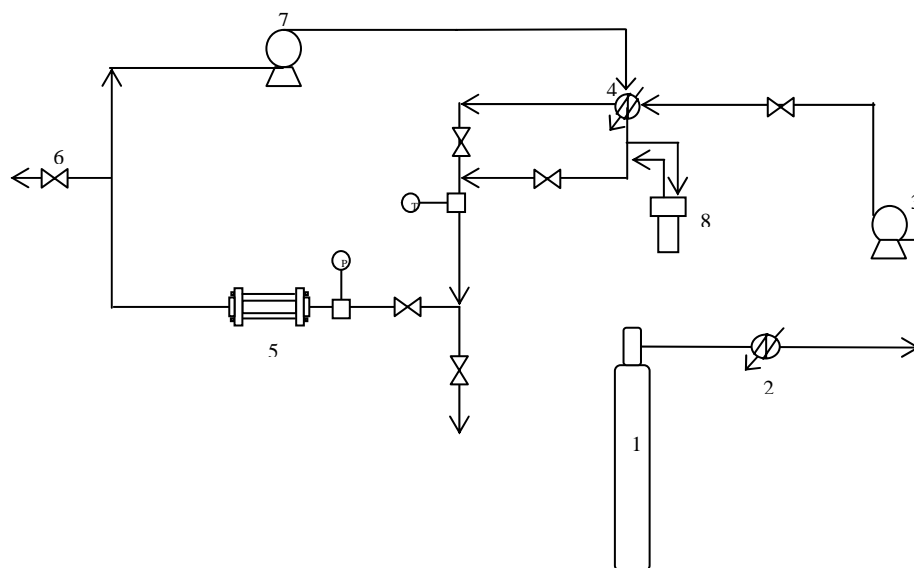
3.3 Etude du nettoyage des pré-polymères de résine époxy en milieu CO₂-SC.

Le but de notre travail a été d'étudier la solubilisation des pré-polymères de résine époxy (diglycidyl éther de bisphénol A et Triglycidyl p-aminophénol éther) dans le CO₂-SC associé ou non à un co-solvant, ceci afin d'améliorer les résultats obtenus avec les esters méthyliques d'acide gras comme solvants.

3.3.1 Etude de la solubilisation des pré-polymères de résine époxy en milieu CO₂-SC sans co-solvant.

3.3.1.1 Choix des conditions expérimentales de mise en œuvre du CO₂-SC.

Les essais de nettoyage du diglycidyl éther de bisphénol A et du Triglycidyl p-aminophénol déposés sur une plaque d'acier inoxydable ont été effectués avec l'installation schématisée sur la figure 3.6.



[1] bouteille de CO₂, [2] réfrigérant, [3] pompe haute pression, [4] bain thermostaté, [5] réacteur contenant la plaque en acier inoxydable, [6] valve d'échantillonnage, [7] pompe de recirculation, [8] réservoir contenant un co-solvant si nécessaire.

Figure 3.6 Installation mettant en œuvre le CO₂ Supercritique.

Les essais de nettoyage ont été effectués selon le mode opératoire suivant :

Une masse connue de pré-polymère en état liquide (très visqueux) est déposée sur une plaque d'acier inoxydable à l'aide d'une spatule. Le support est alors placé dans le réacteur ([5] Figure 3.6). Le CO₂ est ensuite introduit dans le circuit principal jusqu'à ce que le système atteigne une pression de 150 bars. L'alimentation en CO₂ est alors stoppée (arrêt de la pompe haute pression) et la pompe de recirculation ([7] Figure 3.6) mise en service pendant une heure. Une température de 45°C est fixée à l'aide du bain thermostaté ([4] Figure 3.6). A l'issue des essais, le support est alors pesé pour déterminer la masse de pré-polymère éliminée.

Les conditions de température et de pression ont été fixées respectivement à 45°C et 145 bars. En effet, nous avons imposé une température supérieure à la température de fusion du diglycidyl éther de Bisphénol A. Nous n'avons pas sélectionné une température plus élevée car d'après la figure 3.4 représentant le paramètre de solubilité du CO₂ en fonction de la pression et de la température du système, une augmentation de la température, n'entraîne pas un accroissement important de δ . Dans la même figure, on observe qu'une augmentation

de la pression ne favorise pas l'augmentation du paramètre de solubilité et par contre, augmente le coût du procédé. De plus, la limite de pression de l'installation est de 200 bars, ce qui nous conduit à utiliser une pression inférieure (50 bars en dessous) par sécurité.

3.3.1.2 Résultats obtenus après traitement avec le CO₂-SC.

Le tableau 3.3 présente les quantités en pourcentage massique de pré-polymères éliminés du support ayant été entraînées par le CO₂-SC.

Pré-polymère	% masse
Diglycidyl éther de Bisphénol A	50.7
Triglycidyl p-aminophénol éther	39.6

Tableau 3.3 Pourcentage massique de pré-polymère éliminé après 1 heure de traitement en milieu du CO₂-SC. Ecart type : +/- 0.12g après 3 essais.

Nous constatons que le pré-polymère le plus soluble dans le CO₂ - SC est le diglycidyl éther de Bisphénol A. Cependant, la solubilisation des deux pré-polymères même si elle reste assez médiocre est plus importante que dans les esters méthyliques d'huile végétale (Tableau 3.3). Ce phénomène de solubilité peut s'expliquer par la présence d'interactions spécifiques probablement de type acide de Lewis – base de Lewis. En effet, d'après des analyses spectroscopiques infra-rouge [32-38], micro-ondes et radiofréquence [38,39], et des calculs *ab initio* [40-42], le CO₂ agit comme un acide de Lewis en présence de bases de Lewis ou de Brönsted telles que l'eau, les amines, les amides et les polymères basiques. En effet, même si le moment dipolaire du CO₂ est nul, d'après Ravendran et coll. [43], le CO₂ n'est pas un solvant apolaire mais un solvant quadri-polaire. Car, dans la molécule il existe une séparation nette de charges avec une charge partielle positive sur l'atome du carbone et des charges partielles négatives sur les deux atomes d'oxygène. Ainsi, l'atome de carbone déficient en électrons peut agir comme un acide de Lewis, et les atomes d'oxygène comme des composés peu basiques.

Par conséquent, des interactions peuvent avoir lieu entre les groupements fonctionnels donneurs d'électrons des pré-polymères (amine, éther ou cycle aromatique) et l'atome de

carbone du CO_2 [12,36, 44] ce qui peut expliquer la solubilisation partielle des pré-polymères étudiés dans le CO_2 -SC.

Des interactions CO_2 -cycle aromatique ont été d'ailleurs modélisées par des calculs *ab initio* de Nelson et coll. [45] comme la figure 3.7 le montre.

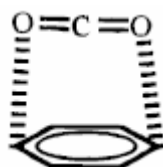


Figure 3.7. Géométrie d'énergie minimale du complexe cycle aromatique – CO_2

Cependant, la solubilisation partielle (40-50%) des pré-polymères dans le CO_2 -SC suggère que cette interaction n'est pas suffisante pour nettoyer complètement le support d'acier inoxydable recouvert de pré-polymère. En effet, l'énergie de liaison est très faible entre le benzène et le CO_2 (1.1 kcal/mol) [45]. Afin d'améliorer ces résultats, nous avons alors ajouté au CO_2 -SC un co-solvant à base d'ester d'huile végétale.

3.3.2 Etude de la solubilité des pré-polymères de résine époxy dans le CO_2 -SC en présence d'esters méthyliques et éthyliques d'acide gras.

Nous avons sélectionné les esters méthyliques ou éthyliques d'acide gras comme co-solvants associés au CO_2 -SC car dans le chapitre précédent les esters méthyliques d'acide gras se sont avérés solubiliser partiellement les deux pré-polymères de colles dans les conditions classiques (à température ambiante, à pression atmosphérique et sous agitation magnétique). De plus, d'après Crampon et coll., ces esters d'acide gras ont une grande solubilité dans le CO_2 -SC [46].

3.3.2.1 Conditions opératoires des essais de solubilisation

Les essais de solubilisation des pré-polymères de résine époxy dans le CO₂-SC associé à un co-solvant ont été effectués avec l'installation schématisée sur la figure 3.5. Les co-solvants utilisés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Esters méthyliques saturés	Caprylate de méthyle (C ₉ H ₁₈ O ₂)	1
	Laurate de méthyle (C ₁₃ H ₂₆ O ₂)	2
	Myristate de méthyle (C ₁₅ H ₃₀ O ₂)	3
	Palmitate de méthyle (C ₁₇ H ₃₄ O ₂)	4
	Stéarate de méthyle (C ₁₉ H ₃₈ O ₂)	5
Esters méthyliques insaturés	Oléate de méthyle (C ₁₉ H ₃₆ O ₂)	6
	Linoléate de méthyle (C ₁₉ H ₃₄ O ₂)	7
Esters éthyliques	Heptanoate d'éthyle (C ₉ H ₁₈ O ₂)	
	Nonanoate d'éthyle (C ₁₁ H ₂₂ O ₂)	
	Undecanoate d'éthyle (C ₁₃ H ₂₆ O ₂)	
	Oléate d'éthyle (C ₂₀ H ₃₈ O ₂)	

Tableau 3.4 Esters méthyliques et éthyliques d'acide gras utilisés comme co-solvants

Des conditions opératoires identiques à celles des essais sans co-solvant ont été utilisées : après avoir placé le support recouvert de résine époxy dans le réacteur ([5] de la figure 3.5) le CO₂ est ensuite introduit dans le circuit jusqu'à ce que la pression atteigne 150 bars. L'alimentation en CO₂ est alors stoppée et la pompe de recirculation ([7] sur la figure 3.5) mise en service. La circulation dans la boucle contenant les éléments [4], [8], [5] et [7] pendant 1 heure, permet l'enrichissement du CO₂-SC en ester d'acide gras. La température et la pression dans la boucle sont fixées respectivement à 45°C et 145 bars. Dans ces conditions, d'après Charbit et coll. [47] le rapport molaire d'ester dans le CO₂-SC est de 10% environ quelle que soit la nature de l'ester. Une élévation de la pression ou de la température n'entraînera pas une augmentation drastique de la concentration molaire d'ester dans le CO₂-SC mais conduirait à un coût plus élevé du procédé.

3.3.2.2 Influence de la nature de l'ester d'acide gras sur la solubilisation des résines époxy.

Tous les esters d'acide gras du tableau 3.4 ont été testés en tant que co-solvants, les résultats regroupés dans le tableau 3.5 sont obtenus après détermination de la masse de pré-polymère éliminé du support à l'issue d'une heure de traitement.

<i>Co-solvant</i>		<i>Diglycidyl éther de Bisphénol A</i> (%)	<i>Triglycidyl p- aminophénol</i> (%)
<i>Caprylate de méthyle (C₉H₁₈O₂)</i>	1	99.5	98.1
<i>Laurate de méthyle (C₁₃H₂₆O₂)</i>	2	98.4	96.2
<i>Myristate de méthyle (C₁₅H₃₀O₂)</i>	3	84.8	86.2
<i>Palmitate de méthyle (C₁₇H₃₄O₂)</i>	4	86.8	89.5
<i>Stéarate de méthyle (C₁₉H₃₈O₂)</i>	5	67.1	66.1
<i>Oléate de méthyle (C₁₉H₃₆O₂)</i>	6	99.7	91.4
<i>Linoléate de méthyle (C₁₉H₃₄O₂)</i>	7	99.7	86.6
<i>Heptanoate d'éthyle (C₉H₁₈O₂)</i>		99.0	99.9
<i>Nonanoate d'éthyle (C₁₁H₂₂O₂)</i>		98.7	97.1
<i>Undécanoate d'éthyle (C₁₃H₂₆O₂)</i>		84.0	91.8
<i>Oléate d'éthyle (C₂₀H₃₈O₂)</i>		94.4	96.6

Tableau 3.5 Pourcentage en masse de pré-polymère éliminé après une heure de traitement avec le système CO₂-SC – co-solvant.

Nous constatons que l'utilisation d'esters d'acide gras associés au CO₂-SC favorise la solubilisation des deux pré-polymères. En effet, les résultats dans tous les cas d'esters testés sont supérieurs à ceux obtenus dans le CO₂-SC ou dans les esters méthyliques d'acide gras pris séparément. On peut penser que les associations de molécules sont à l'origine de l'augmentation du taux de solubilité des pré-polymères [35]. Des interactions CO₂-co-solvant permettraient de renforcer les interactions décrites dans la figure 3.7. Le déficit électronique sur le carbone du CO₂ est comblé par la présence d'interactions avec le groupement carbonyle de l'ester (figure 3.8). L'existence de ce type d'interactions spécifiques a été démontrée par des calculs *ab initio* [45] et des analyses de spectroscopie IR à transformée de Fourier [36, 37, 43, 45]

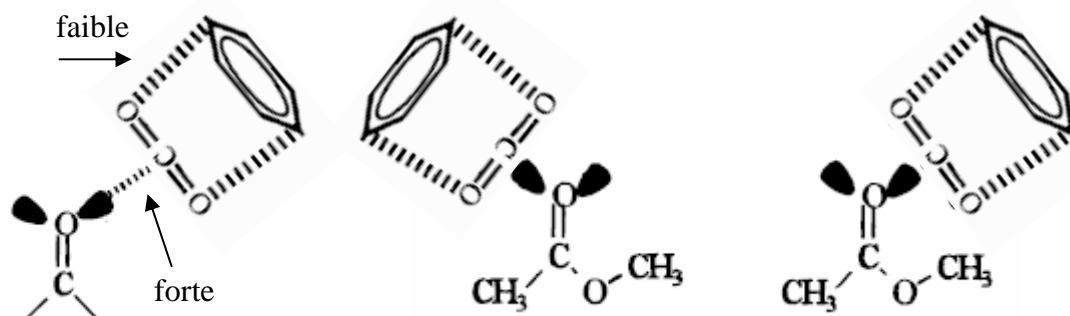


Figure 3.8 Proposition de complexes formés au cours de la solubilisation des pré-polymères dans le mélange CO_2 -SC – ester d'acide gras.

Bell et coll.[48] ont suggéré que la solubilité des composés qui possèdent des groupes carbonyles augmente dans le CO_2 -SC. Ceci est dû aux électrons libres de l'oxygène de la fonction carbonyle, qui interagissent avec le carbone légèrement acide du CO_2 . Cette interaction est alors de type acide de Lewis – base de Lewis.

Le tableau 3.5 nous indique également que le taux d'élimination des pré-polymères dans le mélange CO_2 -SC – ester diminue lorsque la longueur de la chaîne carbonée de l'ester croît et dans le cas d'absence d'insaturation dans les esters.

Plusieurs facteurs permettent d'expliquer ces résultats:

- a) Tout d'abord les **phénomènes de transfert moléculaire** dans le milieu CO_2 -SC-co-solvant.

Ils sont limités pour des molécules d'esters à chaîne longue du fait de l'encombrement stérique de ces derniers et de leur viscosité.

Ceci se traduit par des coefficients de diffusion binaire plus élevés pour les esters à chaînes courtes [49, 50]. De même, ces valeurs de coefficients de diffusion (Tableau 3.6 et figure 3.9) diminuent avec la longueur de la chaîne carbonée et un nombre d'insaturations croissants pour les esters méthyliques et éthyliques [51]; d'où une meilleure solubilité du triglycidyl p-aminophénol

dans le CO_2 -SC associée à l'oléate de méthyle plutôt qu'au linoléate de méthyle.

- b) Les **données de l'équilibre liquide-vapeur** du système ester d'acide gras dans le CO_2 -SC.

Elles montrent que plus la molécule d'ester est volumineuse (longue), plus la composition de l'ester dans la phase liquide est importante [52]. Il en est de même pour le nombre d'insaturations dans la molécule. Plus le nombre d'insaturations est élevé, plus la quantité d'ester en phase liquide augmente [47, 52]. Par conséquent, une forte concentration de l'ester en phase vapeur obtenue à partir d'esters à chaîne courte ou monoinsaturés dans le milieu CO_2 -SC sera favorable à la solubilisation des pré-polymères et donc à un nettoyage plus performant. Notons que l'équilibre de phases peut être modifié par une augmentation de la pression (supérieure à la pression du CO_2 critique).

<i>Coefficient de Diffusion binaire Ester d'acide gras – CO_2-SC</i>	
	<i>$D_{12} [10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$</i>
Linoléate de méthyle	0.848
Oléate de méthyle	0.864
Linoléate d'éthyle	0.841
Oléate d'éthyle	0.856
Stéarate d'éthyle	0.77

Tableau 3.6 Coefficient de diffusion binaire de quelques esters méthyliques et éthyliques d'acide gras dans le CO_2 -SC [50].

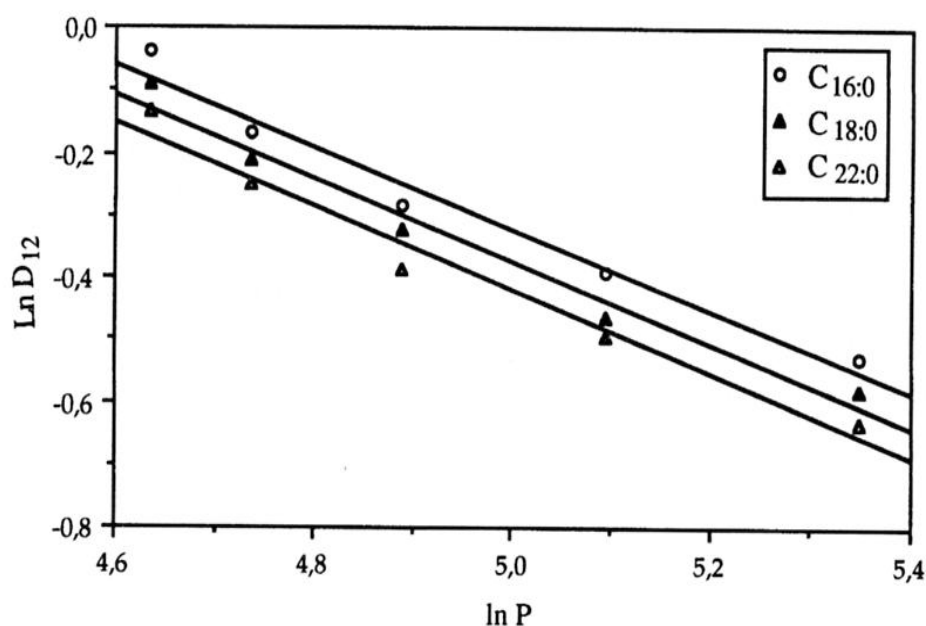


Figure 3.9 Variation (ln-ln) du coefficient de diffusion binaire D_{12} des esters éthyliques d'acide gras C16 :0 – C 22 : 0 selon la pression. [53]

- c) Les **interactions intermoléculaires** entre les molécules d'esters d'acide gras plus faibles pour des esters à courtes chaînes carbonées.

Elles ont été mises en évidence, d'une part, par la mesure du point de fusion (tableau 3.7) et, d'autre part, par des calculs de densité d'énergie de cohésion selon la méthode de Fedors [54]. Ces calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel de modélisation ProSim Plus de ChemSW. Les résultats sont rassemblés dans les figures 3.7 et 3.8 et corrélés aux taux d'élimination des pré-polymères de résines époxy à l'aide du CO_2 -SC associé aux différents esters.

	Température de fusion (°C)
Caprylate de méthyle	-36.7
Laurate de méthyle	7.9
Myristate de méthyle	18.0
Palmitate de méthyle	32-35
Stéarate de méthyle	37-41
Oléate de méthyle	-20
Linoléate de méthyle	-35

Tableau 3.7 Températures de fusion des esters méthyliques d'acide gras

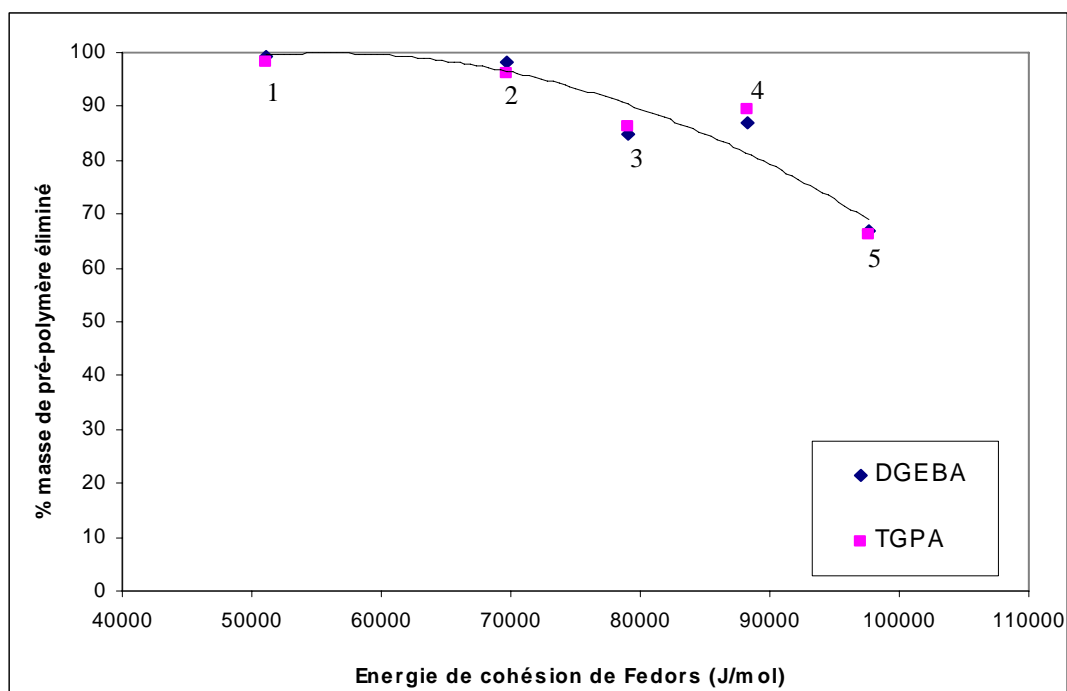


Figure 3.10 Taux d'élimination des pré-polymères du support en acier inoxydable vs Densité d'énergie de cohésion du cosolvant. 1. Caprylate de méthyle, 2. Laurate de méthyle, 3. Myristate de méthyle, 4. Palmitate de méthyle, 5. Stéarate de méthyle.

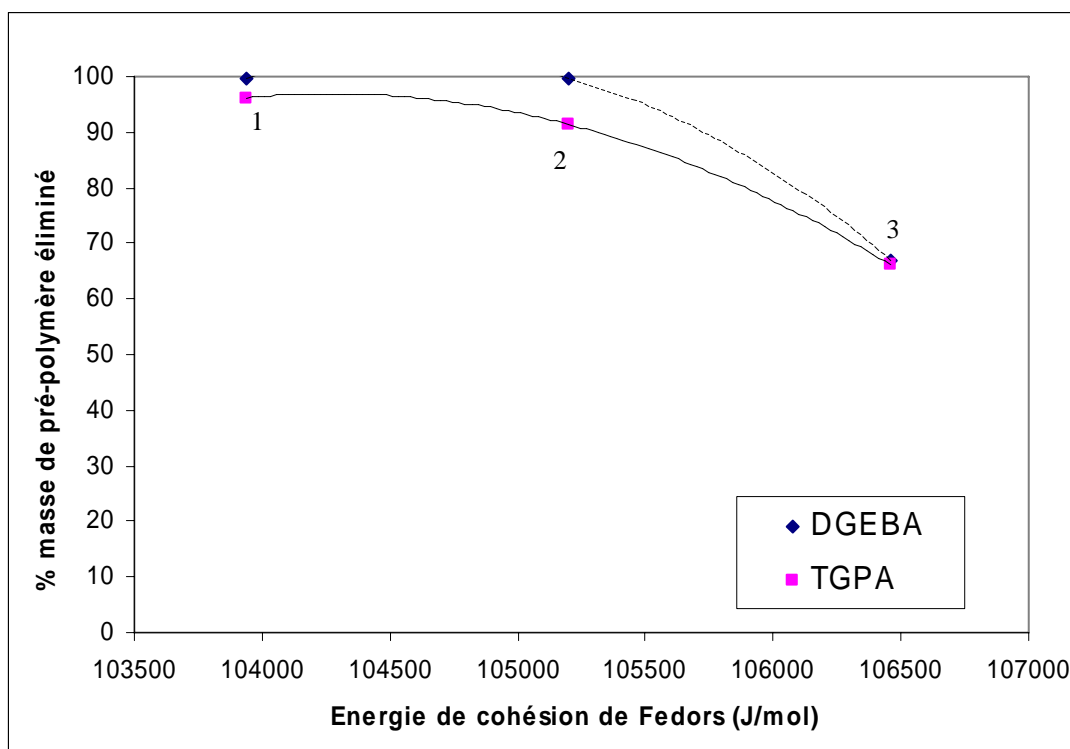


Figure 3.11 Taux d'élimination des pré-polymères du support en acier inoxydable vs Densité d'énergie de cohésion du co-solvant. 1. Stéarate de méthyle, 2. Oléate de méthyle, 3. Linoléate de méthyle.

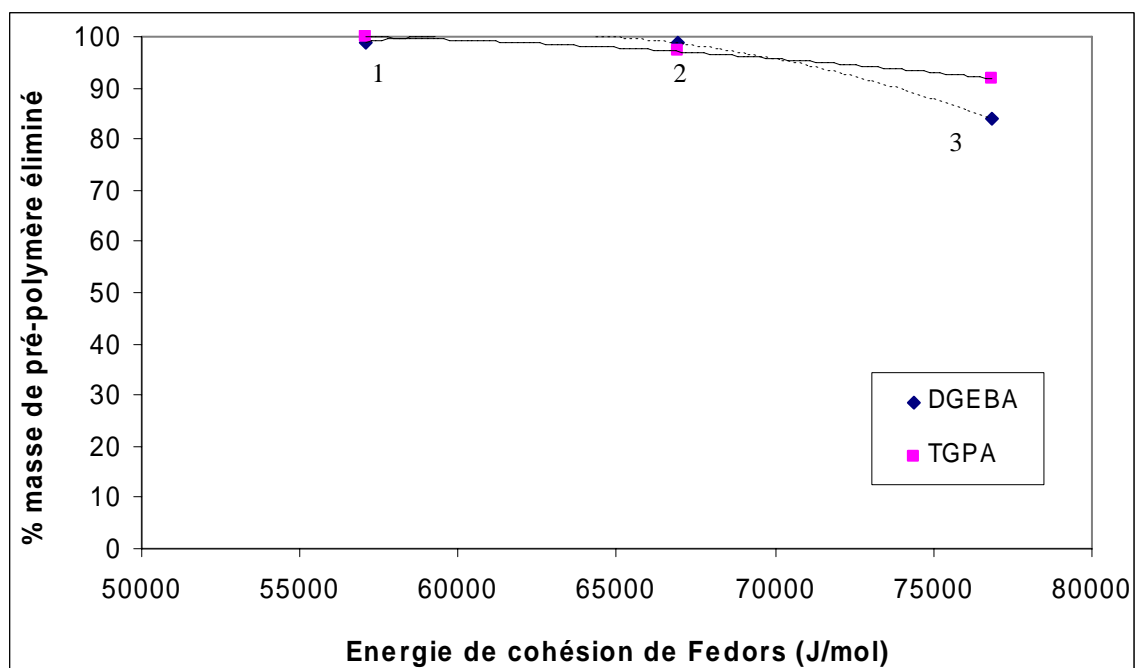


Fig. 3.12 Taux d'élimination des pré-polymères du support en acier inoxydable vs Densité d'énergie de cohésion du co-solvant. 1. Heptanoate d'éthyle, 2. Nonanoate d'éthyle, 3. Undécanoate d'éthyle.

Ces résultats montrent que la densité d'énergie de cohésion des esters d'acide gras augmente avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée et le nombre d'insaturations. Les interactions intermoléculaires co-solvant – co-solvant deviennent plus fortes. Il est alors difficile d'une part, de rompre ces interactions pour que le pré-polymère puisse s'insérer au sein des molécules d'ester. D'autre part, il se peut que les interactions caractéristiques du mécanisme de solubilité soluté – CO₂ - co-solvant diminuent au détriment des interactions co-solvant – co-solvant plus fortes.

En résumé, l'étude de l'influence de la nature de l'ester sur la solubilisation des pré-polymères en milieu CO₂-SC nous a permis de montrer que les facteurs responsables du pouvoir solvant du mélange CO₂-SC – ester d'acide gras sont les phénomènes de diffusion binaire de l'ester dans le CO₂-SC, la concentration d'ester en phase vapeur, son énergie de cohésion ainsi que la présence d'interactions spécifiques pré-polymère - CO₂ - co-solvant.

3.3.2.3 Etude cinétique de l'élimination des pré-polymères de résine époxy par les esters méthyliques d'acide gras.

Les conditions opératoires utilisées dans le cadre de cette étude sont identiques à celles décrites dans la section 3.3.2.1. Le nettoyage du support recouvert de pré-polymère est réalisé à une pression de 145 bars et à température de 45°C. La circulation du CO₂-SC dans la boucle pendant a maximum 1 heure lui a permis de s'enrichir en ester méthylique d'acide gras.

Des échantillons ont été prélevés à intervalle régulier et analysés en chromatographie liquide haute performance (HPLC) pour doser la quantité de pré-polymère présente dans l'échantillon.

Les conditions d'analyse ont été : un débit isocratique de 1 ml/min d'acétonitrile, pendant 10 min, un détecteur UV à barrette de diodes (longueur d'onde de détection de 250nm).

Les cinétiques d'élimination des pré-polymères sont illustrées dans les figures 3.13 et 3.14.

Le diglycidyl éther de bisphénol A est solubilisé pendant les 10 premières minutes de récirculation du CO_2 -SC enrichi en caprylate et oléate de méthyle. Au-delà, le rapport pré-polymère – ester méthylique décroît.

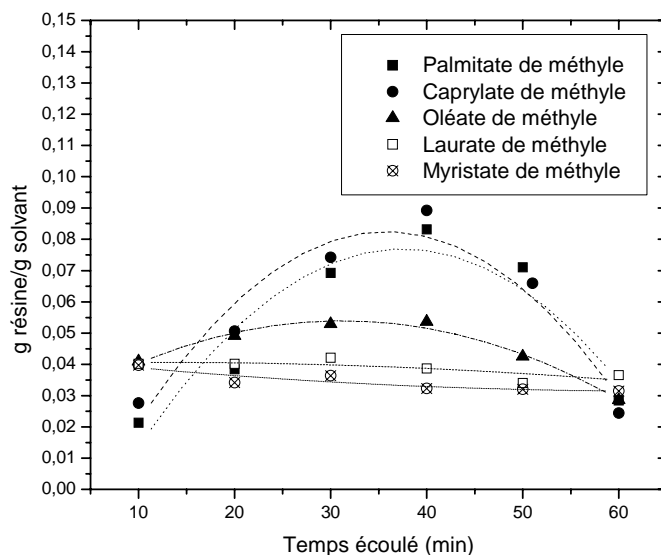


Figure 3.13 Rapport massique pré-polymère/co-solvant des prélèvements au cours de l'élimination du Triglycidyl p-aminophénol en milieu CO_2 supercritique – co-solvant.

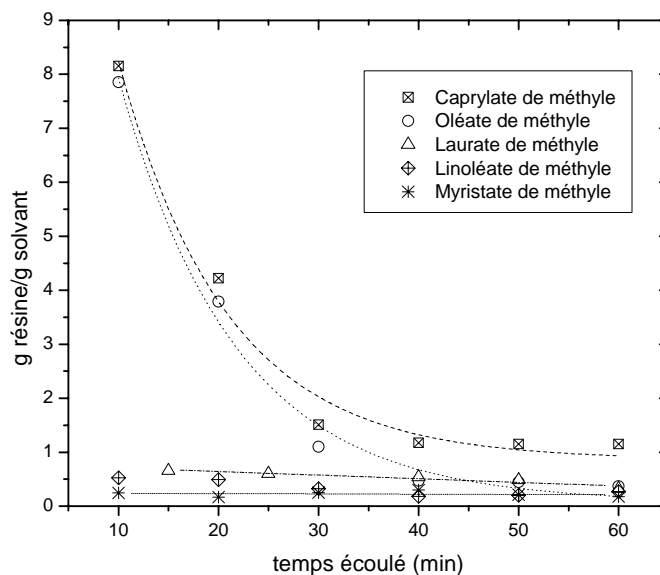


Figure 3.14 Rapport massique pré-polymère/co-solvant des prélèvements au cours de l'élimination du diglycidyl éther de bisphénol A en milieu CO_2 supercritique – co-solvant.

D'après les figures 3.13 et 3.14, nous constatons que la concentration de pré-polymère dans l'oléate, le caprylate et le palmitate de méthyle augmente au cours des 20 premières minutes de recirculation du CO₂-SC pour le diglycidyl éther de bisphénol A et 30 à 40 minutes pour le triglycidyl p-aminophénol. Au delà, la concentration en pré-polymère décroît. Pour les autres esters, celle-ci décroît tout au long du traitement. Cette décroissance peut se justifier par le fait que le CO₂-SC s'enrichit en ester méthylique au cours de sa recirculation, ce qui augmente la densité absolue du mélange en fonction de la masse volumique des co-solvants utilisés. McHugh et coll. [55, 56] ont également observé cette diminution de la concentration de polyalkylacrylate au cours de sa solubilisation pendant l'addition d'acrylate de butyle comme co-solvant au CO₂-SC. La différence d'échelle observée pour les rapports massiques dans les figs. 3.13 et 3.14 peut être due à l'accumulation de pré-polymère dans le réservoir dédiée à contenir le co-solvant. En effet, dans ce réservoir, le co-solvant est présent tout au cours des essais.

L'effet du co-solvant associé au CO₂-SC peut être expliqué non seulement en termes de polarisabilité ou en termes d'interactions chimiques, mais aussi par la modification de la masse volumique du mélange.

Après avoir étudié l'effet des esters d'acide gras comme co-solvants du CO₂-SC sur la solubilité de pré-polymères, il semble judicieux de réaliser la même étude avec une autre famille de composés. Ceci nous permettra de valider si les seuls paramètres responsables de la solubilité des pré-polymères de résine époxy dans le mélange CO₂-SC – co-solvant sont :

- les interactions chimiques entre le CO₂-SC, le co-solvant et les pré-polymères.
- les phénomènes de diffusion du co-solvant dans le CO₂-SC
- la concentration du co-solvant en phase vapeur
- et l'énergie de cohésion du co-solvant.

3.3.3 Etude de la solubilité des pré-polymères de résine époxy dans le CO₂-SC en présence de carbonates cycliques.

Une autre famille de molécules a été testée en tant que co-solvant associé au CO₂-SC dans le cadre du nettoyage de pré-polymères diglycidyl éther de bisphénol A et Triglycidyl p-aminophénol présents sur support en acier inoxydable. Cette famille est celle des carbonates

alicycliques. Parmi ces molécules polyoxygénées, nous avons sélectionné pour nos essais les composés représentés sur la figure 3.15 à savoir :

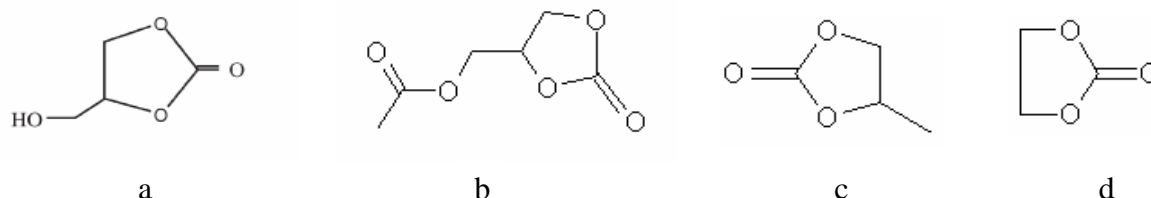


Figure 3.15 Molécules polyoxygénées utilisées comme co-solvants.

a) Carbonate de glycérol, b) Acétate de carbonate de glycérol, c) Carbonate de propylène, d) Carbonate d'éthylène.

Le carbonate de glycérol, dérivé du glycérol, est issu de la transestérification des triglycérides. C'est une molécule d'origine naturelle très polaire, douée d'un caractère accepteur de liaison hydrogène par le motif cyclocarbonate et d'un caractère donneur - accepteur par le motif hydroxyle. Le carbonate de glycérol constitue le siège de fortes associations intermoléculaires [57].

L'acétate de carbonate de glycérol est obtenu par estérification de l'acide acétique avec le carbonate de glycérol. La particularité de cette molécule comparée au carbonate de glycérol est qu'elle ne possède pas de groupements hydroxyles susceptibles de participer à des liaisons hydrogènes.

Enfin, les carbonates d'éthylène et de propylène ont été sélectionnés comme molécules modèles des carbonates alicycliques respectivement non substitués et substitués.

Aucune étude dans la littérature ne fait état de la solubilité des carbonates cycliques dans le CO_2 -SC. Mais nous supposons que ces derniers le sont par des interactions type acide-base de Lewis comme celles identifiées par Nelson et coll. [45] (figure 3.16) sachant que l'absence de gêne stérique autour de la fonction carbonate ne s'oppose pas à la formation de ce type d'interaction.

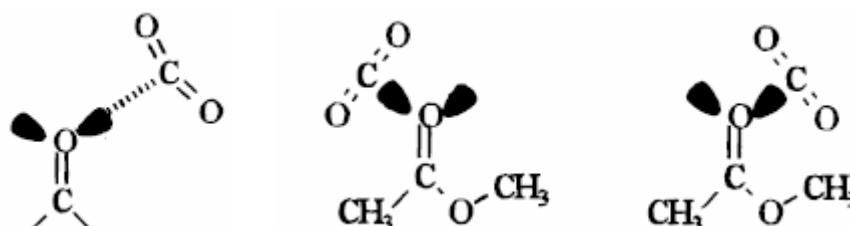


Figure 3.16 Orientation préférentielle des interactions du CO_2 avec un groupement carbonyle en général (a), de l'acétate de méthyle à côté du groupement méthyle (b), à côté de l'ester (c)

Les conditions opératoires utilisées dans l'installation représentée sur la figure 3.4 sont identiques à celles mises en œuvre avec les esters d'acide gras en tant que co-solvants. Comme le montre le tableau 3.4, la quantité de pré-polymères éliminés dans le CO_2 -SC associé aux carbonates cycliques est inférieure dans tous les cas à celles obtenues avec les esters saturés à courtes chaînes (jusqu'à 12 atomes de carbone) et les esters insaturés.

Co-solvant	Diglycidyl éther de bisphénol A (%)	Triglycidyl p-aminophénol (%)
Carbonate d'éthylène ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$)	86.5	92.5
Carbonate de propylène ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$)	95.0	96.2
Carbonate de glycérol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$)	19.5	37.7
Acétate de carbonate de glycérol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$)	58.4	53.6

Tableau 3.8 Pourcentage en masse de pré-polymère de résine époxy éliminé d'un support en acier inoxydable après une heure de nettoyage. Ecart type : $\pm 2\%$.

La force des interactions co-solvant – co-solvant pourraient être à l'origine du faible taux d'élimination des pré-polymères dans le CO_2 -SC associé aux carbonates cycliques étudiés. Ces interactions rentreraient en compétition avec celles mises en jeu entre CO_2 -SC et co-solvant ou bien celles entre co-solvant et pré-polymère, ce qui inhiberait leurs formations.

En comparant les densités d'énergie de cohésion des esters d'acide gras (figures 3.10, 3.11 et 3.12) avec celles des carbonates cycliques (figure 3.17), nous constatons que les dernières sont du même ordre de grandeur voire supérieures. Par conséquent, d'autres facteurs (différents de la cohésion des molécules de co-solvant) interviennent dans l'interprétation des taux d'élimination relativement faibles.

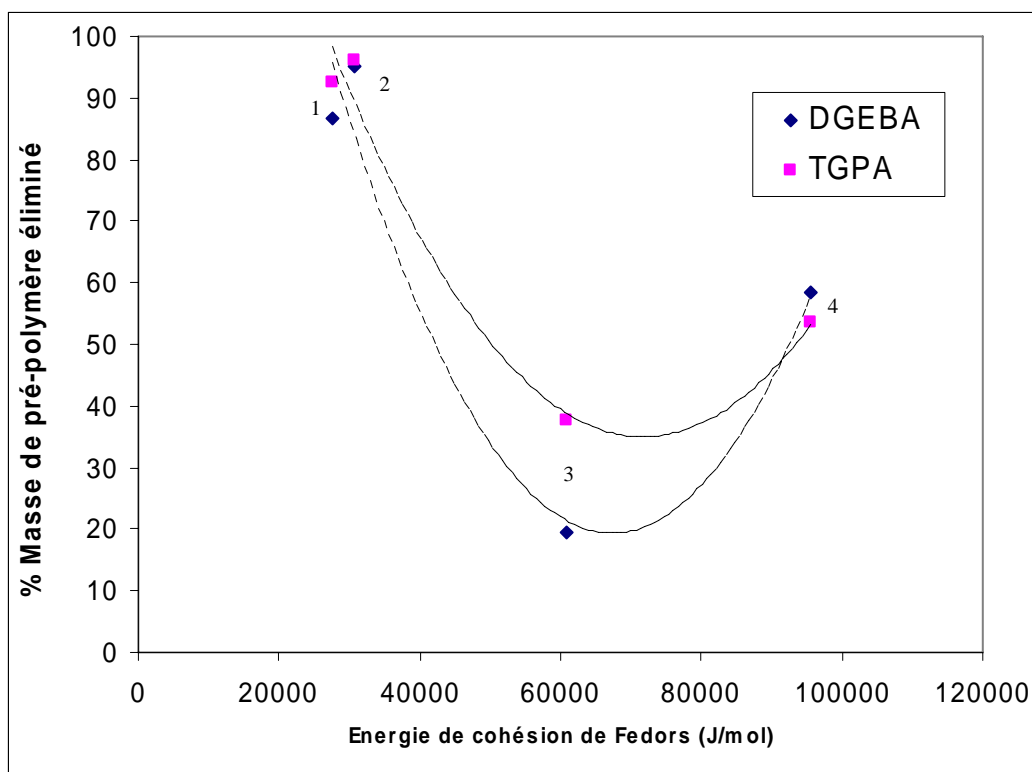


Fig. 3.17 Dissolution de résine vs Densité d'énergie cohésive du cosolvant.
1. Carbonate d'éthylène, 2. Carbonate de propylène, 3. Carbonate de glycérol, 4. Acétate de carbonate de glycérol.

Notons que le carbonate de glycérol associé au CO_2 -SC conduit à un taux de solubilisation des pré-polymères nettement inférieur à celui obtenu en présence du CO_2 -SC seulement. Le carbonate de glycérol s'opposerait donc à la formation d'interactions avec le pré-polymère de résine époxy. En fait, tout ceci peut s'expliquer par le caractère hydrophile du carbonate de glycérol lié à la présence de sa fonction hydroxyle. En effet si nous établissons une échelle classant le caractère hydrophobe des molécules de carbonate à l'aide du logarithme du coefficient de partage octanol/eau nous constatons d'après le tableau 3.9 que le carbonate de glycérol est le plus hydrophile et le carbonate d'acétate de glycérol le plus hydrophobe.

Molécule	Log coeff. de partage octanol /eau
Acétate de carbonate de glycérol	-0.23
Carbonate de propylène	-0.50
Carbonate d'éthylène	-0.89
Carbonate de glycérol	-1.55

Tableau 3.9 Logarithme du coefficient de partage octanol/eau des molécules polyoxygénées utilisées comme co-solvants [18]

L'échelle d'hydrophobicité donne le classement suivant en fonction de la structure chimique des carbonates :

Acétate de carbonate de glycérol > Carbonate de propylène > Carbonate d'éthylène > Carbonate de glycérol

Le groupement latéral ($-CH_3$) de la molécule de carbonate de propylène lui confère un caractère plus hydrophobe que celui du carbonate d'éthylène non substitué ou que le carbonate de glycérol possédant des groupement hydroxyméthylés ($-CH_2OH$) capables de créer des liaisons hydrogènes intermoléculaires [58]. Quant à l'ester de carbonate de glycérol, son caractère le plus hydrophobe peut s'expliquer par la présence du groupement latéral ester.

Ce classement du caractère hydrophobe des carbonates cycliques nous amène donc à penser que la dissolution des pré-polymères de résines époxy, molécules très hydrophobes sera favorisée dans un milieu hydrophobe. En effet, le carbonate de glycérol, molécule hydrophile, a un pouvoir de co-solvant nettement moins important que le carbonate d'éthylène ou que le carbonate de propylène encore plus hydrophobe d'après le tableau 3.9.

De plus, la formation de liaisons hydrogène entre les molécules de carbonate de glycérol tend à établir un genre de « réseau » moléculaire. L'effet « hydrophobique » engendré par l'encombrement stérique de ce dernier empêche la pénétration des pré-polymères de résine époxy au sein du réseau et donc leur solubilisation.

L'acétate de carbonate de glycérol ne permet pas de solubiliser au mieux les pré-polymères alors que son caractère hydrophobe est plus marqué que les carbonates précédents. Cette performance de dissolution plutôt moyenne est probablement due, d'une part, à l'encombrement stérique du substituant latéral et d'autre part à son énergie de cohésion très

élevée favorisant les interactions co-solvant – co-solvant au détriment des interactions avec le CO₂-SC et le pré-polymère.

3.4 Conclusions

Nous venons de démontrer l'efficacité de la technologie du dioxyde de carbone à l'état supercritique dans le cadre du nettoyage de supports en acier inoxydable recouverts de diglycidyl éther de bisphénol A et de triglycidyl p-aminophénol.

Le procédé de nettoyage que nous avons mis au point met en œuvre un co-solvant.

Parmi les esters méthyliques et éthyliques d'acide gras ainsi que les carbonates alicycliques testés en tant que co-solvants, les esters saturés à chaînes courtes (avec un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 12) et l'oléate de méthyle ont permis d'éliminer plus de 95% de pré-polymère sur le support.

L'étude de l'influence de la nature des co-solvants sur le taux d'élimination obtenu, a mis en évidence les propriétés physico-chimiques et chimiques auxquelles doit répondre un co-solvant performant :

- tout d'abord, il doit être de nature hydrophobe afin qu'il ait une affinité avec les pré-polymères. La solubilisation du pré-polymère hydrophobe, sera favorisée dans un milieu hydrophobe. Le carbonate de glycérol (associé au CO₂-SC) plus hydrophile a conduit au taux d'élimination le plus faible (19.5%). Cependant, la nécessité d'utiliser un co-solvant hydrophobe n'est pas une condition suffisante pour atteindre la solubilité maximale des pré-polymères.

- l'encombrement stérique du co-solvant ne doit pas limiter les phénomènes de diffusion dans le CO₂-SC. Le coefficient binaire de diffusion du co-solvant dans le CO₂-SC est sûrement un des paramètres responsables de la solubilisation des pré-polymères dans le mélange co-solvant – CO₂-SC. Pour les esters d'acide gras, il augmente lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée diminue ou lorsque l'ester est monoinsaturé.

- il faut également tenir compte des données de l'équilibre liquide-vapeur du co-solvant. Dans les conditions mises en œuvre, une forte concentration du co-solvant en phase vapeur sera favorable à la solubilisation des pré-polymères.

- il en découle que les interactions intermoléculaires entre les molécules de co-solvant sont tenues d'être les plus faibles possibles.

- enfin, des interactions chimiques doivent avoir lieu entre le co-solvant, le CO₂-SC et le pré-polymère. Le CO₂-SC entre en jeu en général dans des interactions acide de Lewis – base de Lewis. Dans les composés polyoxygénés que nous avons testés, l'atome d'oxygène de la fonction carbonyle interagit avec l'atome de carbone du CO₂, déficient en électrons.

L'étude cinétique de la solubilisation des pré-polymères des résines époxy dans le mélange ester méthylique d'acide gras a révélé une baisse du taux d'élimination lorsque la concentration en ester augmente dans le CO₂-SC. Ceci est lié à une augmentation trop importante de la masse volumique du milieu.

En conclusion, nous disposons donc d'un procédé assez facile à mettre en œuvre performant et respectueux de l'environnement.

Cependant, cette technologie ne sera pas mise en œuvre pour les essais pilotes dans l'industrie de conditionnement de colles. En effet, le dispositif pour nettoyer les réacteurs ou éléments de machine très volumineux nécessiterait un investissement trop important dans l'immédiat.

Références

- [1] D. Adams, *Nature*, 2000, 407, 938.
- [2] C. M. Gordon, W. Leitner, Supercritical fluids as replacements for conventional organic solvents, *Chim. Oggi.*, 22(2004) 9, 39-41.
- [3] **a.** M. Perrut, 2^{ème} colloque sur les fluides supercritiques, Edition I.N.P.L 1991, 11-27.
b. Y. Ikushima, N. Saito, O. Sato et M. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1994, 67 (6) 1734-1736.
- [4] J. A. Hyatt, *J. Org. Chem.*, 1984, 49 (26), 5097-5101.
- [5] Y. Ikushima, N. Saito, O. Sato et M. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, 64 (7) 2224-2229.
- [6] S. Kim et K. P. Johnston, *Chem. Eng. Comm.*, 1988, 63, 49-59.
- [7] A. F. M. Barton, Handbook of Solubility Parameters and other cohesive parameters, CRC : Boca Raton, FL, 1986
- [8] R. Rosset, P. Maurier et M. Caude, *Actual. Chim.*, 1986, 17-34.
- [9] M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham et R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, 1983, 48 (17), 2877-2887.
- [10] M. E. Sigman, S. M. Lindley et J. E. Leffler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107 (6), 1471-1472.
- [11] A. F. M. Barton, *Chem. Rev.*, 1975, 75 (6), 731-753.
- [12] P. Ekart, K. L. Bennet, S. M. Ekart, G. S. Gurdial, C. L. Liotta et C. A. Eckert, *AIChE J.*, 1993, 39 (2), 235-248.
- [13] K. Johnston, J. M. L. Penninger, Ed. *Supercritical FLuid Science and Technology*, ACS Symposium Series 406, United States of America, 1989.
- [14] J. L. Fulton, G. G. Yee et R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113 (22), 8327-8334.
- [15] J. P. Kaszuba, Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and a NaCl brine: relevance to geologic aquifer carbon sequestration, *The Geological Society of America*, 2002 Denver annual meeting, Oct. 2002, Denver, CO.
- [16] T. Chung-Sung , J. Chun-Chieh, K. Ting-Wu, Polyethercarbonate-silica nanocomposites synthesized by copolymerization of allyl glycidyl ether with CO₂ followed by sol-gel process, *Polymer*, 45 (2004) pp. 1805-1814.
- [17] D. J. Darensbourg, R. Mackiewicz, R. Billodeaux, Pressure Dependence of the Carbon Dioxide/Cyclohexene Oxide Coupling Reaction Catalyzed by Chromium Salen Complexes. Optimization of the Comonomer-Alternating Enchainment Pathway, *Organometallics*, 24 (1), 144 -148, 2005.

- [18] D. J. Darensbourg, R. Mackiewicz, Role of the Cocatalyst in the Copolymerization of CO₂ and Cyclohexene Oxide Utilizing Chromium Salen Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (40), 14026 -14038, 2005.
- [19] J. B. Ellington et J. F. Brennecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, 1094-1095.
- [20] Y. Ikushima, N. Saito, T. Yokoyama, K. Hatakeda, S. Ito, M. Arai et H. W. Blanch, *Chem. Lett*, 1993 (1), 109-112.
- [21] C. Vieville, Etude de la réactivité de l'acide oléique avec les monoalcools en présence de catalyseurs acides sulfoniques homogène et hétérogène en milieu hexane et en milieu dioxyde de carbone supercritique, Thèse INPT, Décembre 1994.
- [22] S. Montanari, M. Vignon, S. Samain, J. S. Condoret, (2004) Brevet français N° FR FR 2873700 « Procédé d'oxydation contrôlée des polysaccharides ».
- [23] J. Zagrobelny, T. A. Betts et F. V. Bright, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, (13) 5149-5157.
- [24] C. Reichardt, *Angew. Int. Ed. Engl.*, 1979, 18, 98-110.
- [25] B. J. Hrnjz, A. J. Mehta, M. A. Fox et K. P. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 2662-2666
- [26] S. S. H. Rizvi, J. A. Daniels, A. L. Benado, J. A. Zollweg, *Food Technology*, 1986, 40 (7) 57-64.
- [27] P. Hubert, O. G. Vitzthum, Extraction with Supercritical Gases, Chimie : Weiheim, 1980, pp. 25-43.
- [28] N. Crabas, N., B. Marongiu, A. Piras, T. Pivetta, S. Porcedda, Extraction, separation and isolation of volatiles and dyes from *Calendula officinalis* L. and *Aloysia triphylla* Britton by supercritical CO₂, JEOSR, Jul/Aug 2003.
- [29] G. Vasapollo, L. Longo, L. Rescio, L. Ciurlia, Innovative supercritical CO₂ extraction of lycopene from tomato in the presence of vegetable oil as co-solvent, *J. Sup. Fl.*, Vol. 29, Issues 1-2, 87-96, April 2004.
- [30] K. Chiu, Y. Cheng, J. Chen, Ch. Chang, P. Yang, Supercritical fluids extraction of Ginkgo ginkgolides and flavonoids, *J. Sup. Fl.*, Vol. 24, Issue 1, 77-87, Sept. 2002.
- [31] K. Johnston, J. Penninger, *Supercritical FLuid Science and Technology*, ACS Symposium Series 406, American Chemical Society, Washington D. C., 1989.
- [32] L. Fredin, B. Nelander, *Chem. Phys.*, 1976, 15, 473-484.
- [33] L. M. Nxumalo, T. A. Ford, *J. Mol. Struct.*, 1994, 327, 145-159.
- [34] J. C. Dobrowolski, M. H. Jamroz, *J. Mol. Struct.*, 1992, 275, 211-219
- [35] J. T. Reilly, C. P. Bokis, M. D. Donohue, *Int. J. Thermophys.*, 1995, 16, 599-610.

- [36] S. G. Kazarian, M. F. Vincent, F. V. Bright, C. L. Liotta, C. A. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 1729-1736.
- [37] J. C. Meredith, K. P. Johnston, J. M. Seminario, S. G. Kazarian, C. A. Eckert, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 10837-10848.
- [38] K. Peterson, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, 1984, 80, 2439-2445.
- [39] K. R. Leopold, Fraser, G. T., Klemperer, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 897-899.
- [40] Kollman, P. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 4875-4894.
- [41] Nxumalo, L. M., Ford, T. A., Cox, A. J., *J. Mol. Struct.*, 1994, 307, 153-169.
- [42] Jamroz, M. H., Dobrowolski, J. C., Bajdor, K., Borowiak, M. A., *J. Mol. Struct.*, 1995, 349, 9-12.
- [43] Raveendran, P., Wallen, S. L., Cooperative C-H-O Hydrogen bonding in CO₂ – Lewis base complexes: Implications for solvation in supercritical CO₂, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 12590-12599.
- [44] Kazarian, S. G., Vincent, M. F., Bright, F. V., Liotta, C. L., Eckert, C. A., Specific intermolecular interaction of Carbon Dioxide with Polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 1729-1736.
- [45] Nelson, M. R., Borkman, R. F., *Ab Initio* calculations on CO₂ binding to carbonyl groups, *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 7860-7863.
- [46] Crampon, C., Charbit, G., Neau, E., High pressure apparatus for phase equilibria studies : solubility of fatty acid esters in supercritical CO₂, *J. Sup. Fl.* 16 (1999) 11-20.
- [47] Charbit, G., et al, High pressure apparatus for phase equilibria studies: solubility of fatty acid esters in supercritical CO₂, *J. Sup. Fl.* 16 (1999) 11-20.
- [48] P. W. Bell, A. J. Thote, Y. Park, R. B. Gupta, C. B. Roberts, Strong Lewis Acid-Lewis Base Interactions between supercritical carbon dioxide and carboxylic acids : effects on self-association, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 6280-6289.
- [49] Funazukuri, T., Hachisu, S., Wakao, N., Measurement of Binary Diffusion Coefficients of C16-C24, unsaturated fatty acid methyl esters in supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30, 1323-1329.
- [50] Liong, K. K., Wells, P. A., Foster, N. R., Diffusion Coefficients of long-chain esters in supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 1329-1335.
- [51] Foster, N. R., Diffusion coefficients of long chain esters in supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 1329-1335.

- [52] T. Funazukuri, Kong, C. Y., Kagei, S., Effects of molecular weight and degree of unsaturation on binary diffusion coefficients for lipids in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 219 (2004) 67-73.
- [53] L. K. Liong, P. A. Wells et N. R. Foster, *J. Supercrit. Fluids*, 1991, 4 (2) 91-108.
- [54] Fedors, R. F., *Polymer Eng. Sci.* 14:147 (1974).
- [55] McHugh, M. A., Rindfleisch, F., Kuntz, P. T., Schmaltz, C., Buback, M., Cosolvent effect of alkyl acrylates on the phase behaviour of poly(alkyl acrylates)-supercritical CO₂ mixtures, *Polymer*, Vol. 39, No. 24, 6049-6052, 1998.
- [56] K. K. Liong, P. A. Wells et N. R. Foster, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, 31 (1), 390-399.
- [57] Mateo, S., Propriétés physico-chimiques et réactivité du carbonate de glycérol. Faisabilité de l'obtention des α -monoethers de glycérol et propriétés solvants, Ph. D. Thèse, INPT, Déc. 2001.
- [58] Gunstone, F.D.; Harwood, J.L.; Padley, F.B. *Lipid Handbook*; Second Ed.; Chapman & Hall: London, 1994.

4. APPLICATION INDUSTRIELLE

Pour compléter notre étude, nous avons testé, en conditions pilotes sur site industriel, l'aptitude des esters méthyliques d'acide gras à jouer le rôle de solvants de substitution pour l'industrie du nettoyage de surface et notamment de pièces métalliques et de polyéthylène.

Pour cela, nous avons effectué des essais de nettoyage de deux mélanges à base de pré-polymères de résine époxy déposés sur différents types de matériaux (acier inoxydable, polyéthylène haute et basse densité et fer blanc) correspondant à des pièces de machines de conditionnement de colles de la société DIMEX à Escalquens (Haute-Garonne).

Le premier mélange, contient 70 à 90% de diglycidyl éther de bisphénol A de qualité industrielle (EPIKOTE TM) et de poudre d'aluminium en complément. On le désignera par le code 9394A.

Le second mélange, est composé de 40 à 70% de triglycidyl p-aminophénol de qualité industrielle (Araldite MY0510) et de poudre d'aluminium en complément. On le nommera à l'aide du code 9321A.

Ces deux préparations sont conditionnées par la société DIMEX dans le cadre de la production de cartouches de colles pour l'industrie aéronautique. L'entreprise utilise environ une tonne d'acétone ou de méthyléthylcétone pour nettoyer toutes les pièces des machines de conditionnement polluées par ces mélanges 9394A et 9321A.

Les essais préliminaires de nettoyage de ces préparations ont été réalisés à l'aide des esters méthyliques de colza, de coprah et de tournesol car ces mélanges d'esters sont directement issus de la transestérification des huiles végétales et par conséquent moins coûteux que les esters méthyliques purs (obtenus par distillation de ces mélanges). Leur composition est présentée dans le tableau 4.1

	Ester méthylique de colza	Ester méthylique de tournesol	Ester méthylique de coprah
Laurate de méthyle	-	-	45.8 %
Myristate de méthyle	-	-	18.4 %
Palmitate de méthyle	4.7 %	6 %	4.8 %
Stéarate de méthyle	1.8 %	4.6 %	-
Oléate de méthyle	63 %	17.8 %	-
Linoléate de méthyle	20 %	69.2 %	-

Tableau 4.1 Composition des esters méthyliques issus des huiles de colza, de coprah et de tournesol (d'après les fiches techniques du fournisseur COGNIS).

Ensuite, nous avons étudié différentes formulations à base d'esters méthyliques d'huile végétale afin d'améliorer les résultats de nettoyage issus des essais préliminaires.

4.1 Formulations pour le nettoyage de pré-polymères de colle

4.1.1 Nettoyage par les esters méthyliques de colza, de coprah et de tournesol

La société DIMEX désire obtenir un degré de propreté équivalent à celui obtenu avec l'acétone ou la méthyléthylcétone. Leur moyen de contrôle actuel du degré de propreté est visuel (à l'œil nu). En ce qui nous concerne, pour évaluer les performances de nettoyage, nous avons observé les échantillons à la loupe binoculaire (grossissement x 10).

Les premiers tests ont consisté à étudier la solubilité des mélanges 9394A et 9321A dans les esters méthyliques d'huile végétale. Pour cela, les pré-polymères de colle ont été introduits progressivement dans le solvant sous agitation à température ambiante (tableau 4.2).

	Solubilité dans l'ester méthylique de colza	Solubilité dans l'ester méthylique de coprah	Solubilité dans l'ester méthylique de tournesol
9321A	Insoluble	Insoluble	Insoluble
9394A	Insoluble	Insoluble	Insoluble

Tableau 4.2 Essais de solubilisation des mélanges à base de pré-polymères de colle dans les esters d'huiles de colza, coprah et tournesol

Les résultats du tableau 4.2 peuvent s'expliquer par la texture très épaisse (pâte) des mélanges industriels. En effet, la poudre d'aluminium présente dans les mélanges épaissit leur texture, ce qui rend la solubilisation des pré-polymères plus difficile. C'est pourquoi, afin de pallier la faible solubilité des deux pré-polymères dans les esters méthyliques, un effet mécanique est ajouté par l'emploi d'ultrasons. Nous avons alors déterminé les limites de solubilité des pré-polymères de colle à saturation dans l'ester en utilisant les ultrasons à une fréquence de 35 KHz. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.3.

	ester méthylique de colza	ester méthylique de coprah	ester méthylique de tournesol
9321A	Très peu soluble (<10% massique)	Très peu soluble (<10% massique)	Très peu soluble (<10% massique)
9394A	Partiellement soluble (40-60% massique)	Partiellement soluble (40-60% massique)	Peu soluble (10-30% massique)

Tableau 4.3 Essais de solubilisation des pré-polymères de colle dans les esters d'huile de colza, coprah et tournesol en présence d'ultrasons à 35 kHz.

Nous constatons que les ultrasons associés à l'effet solvant des esters d'huile végétale permettent de solubiliser partiellement les pré-polymères (tableau 4.3) grâce à l'effet mécanique généré et à l'échauffement du milieu à 45°C après 15 minutes sous l'effet des ultrasons. Ces derniers améliorent sûrement la performance des esters méthyliques d'acides gras comme agents de nettoyage. C'est ce que nous allons vérifier ci-après.

Les essais de nettoyage ont été réalisés en déposant environ 2 grammes de pré-polymère de colle sous forme d'un film de 5 millimètres d'épaisseur, sur un support de nature chimique variée (matériaux utilisés par DIMEX). Le protocole expérimental est détaillé dans l'annexe 5. Les résultats des essais menés avec les trois esters méthyliques sont présentés dans les tableaux 4.4 à 4.6, où figurent les pourcentages massiques des mélanges 9394A et 9321A éliminés par trempage des supports dans les esters en présence d'ultrasons.

Nature du support	Masse de 9394A éliminée (%)	Masse de 9321A éliminée (%)
Acier Inoxydable	6	35
Polyéthylène d'haute densité	14	50
Polyéthylène de basse densité	6	41
Fer blanc	16	41

Tableau 4.4 : Pourcentages massiques des pré-polymères de colle éliminés des supports après nettoyage avec l'ester méthylique de **colza** associé aux ultrasons (écart type $\pm 10\%$ pour trois mesures).

Supports	Masse de 9394A éliminée (%)	Masse de 9321A éliminée (%)
Acier Inoxydable	25	0
Polyéthylène d'haute densité	22	90
Polyéthylène de basse densité	29	36
Fer blanc	25	35

Tableau 4.5 : Pourcentages massiques des pré-polymères de colle éliminés des supports après nettoyage avec l'ester méthylique de **coprah** associé aux ultrasons (écart type $\pm 10\%$ pour trois mesures).

Supports	Masse de 9394A éliminée (%)	Masse de 9321A éliminée (%)
Acier Inoxydable	13	20
Polyéthylène d'haute densité	8	52
Polyéthylène de basse densité	6	59
Fer blanc	10	50

Tableau 4.6 : Pourcentages massiques des pré-polymères de colle éliminés des supports après nettoyage avec l'ester méthylique de **tournesol** associé aux ultrasons (écart type $\pm 10\%$ pour trois mesures).

D'après les tableaux 4.4 à 4.6, il est difficile de conclure sur l'efficacité des différents solvants testés car les résultats dépendent essentiellement de la nature des matériaux utilisés.

Comme la majorité des pièces des machines de conditionnement de la société DIMEX sont en acier inoxydable, nous retiendrons que la combinaison solvant-ultrasons la plus efficace fait intervenir l'ester méthylique de coprah pour décrocher le pré-polymère 9394A du support. Ce résultat expérimental pour ce mélange à base de diglycidyl éther de bisphénol A confirme l'analyse faite dans le chapitre 2, à savoir que les esters méthyliques saturés à chaîne courte sont plus performants pour solubiliser les pré-polymères de résine époxy que leurs homologues à chaînes longues.

Par contre, pour le pré-polymère 9321A (à base de triglycidyl p-aminophénol) sur un support en acier inoxydable, l'ester méthylique de colza s'avère être le solvant le plus efficace. Sachant que cet ester d'huile végétale est composé majoritairement de molécules mono-insaturées à longues chaînes carbonées (18 atomes de carbone), il devrait (d'après les études réalisées dans le chapitre 2) conduire à un taux de solubilisation plus faible qu'avec l'ester de coprah, ce qui n'est pas le cas.

Ces résultats peuvent s'expliquer car ils ne sont plus liés uniquement à l'effet solvant de l'ester. Ils dépendent aussi de l'action mécanique générée par les ultrasons. Celle-ci joue un rôle primordial dans le nettoyage de supports recouverts de pré-polymères de colle. La formation de bulles de vide est suffisamment puissante pour diviser la matière [1,2]. Par exemple, dans l'eau, les implosions de ces cavités peuvent conduire à une élévation de température jusqu'à 5000 K et à une augmentation de la pression jusqu'à 200 bars, compte tenu de la compression du gaz à l'intérieur de la cavité [3,5].

De plus, la présence de poudre d'aluminium dans le pré-polymère de colle est peut-être à l'origine de ce résultat. D'une part, le mélange est plus visqueux que le triglycidyl p-aminophénol seul et des interactions supplémentaires ont probablement lieu avec la poudre d'aluminium. D'autre part, la présence de cette poudre métallique, en quantité plus importante dans le mélange 9321A, augmente la masse volumique du pré-polymère, ce qui peut favoriser son décrochage par effet de gravité, et donc son élimination.

Cette méthode de nettoyage n'aboutissant pas à l'élimination totale des pré-polymères de colle sur les différents supports, nous avons essayé d'améliorer les résultats de nettoyage en ajoutant des tensioactifs d'origine naturelle fournis par les sociétés IGOL INDUSTRIE et DTA/ONIDOL dans le cadre d'un projet AGRICE (soutenu par l'ADEME).

4.1.2 Nettoyage à l'aide d'esters méthyliques d'huile végétale associés à un tensioactif

Les entreprises IGOL INDUSTRIE et DTA ont sélectionné 4 tensioactifs de nature différente (esters éthoxylés ; alcools gras et alcools éthoxylés) après avoir vérifié la stabilité des formulations mettant en jeu chaque ester méthylique d'huile végétale avec un des tensioactifs (Tableau 4.7).

Référence	Nature	Compatibilité avec les esters méthyliques
XOL KD1	Ester éthoxylé	Ester méthylique de tournesol et de colza
XOL KD2	Alcool éthoxylé	Tous
XOL KD3	Alcool gras éthoxylé et co-solvant	Tous
XOL KD4	Mélange d'esters méthyliques	Tous

Tableau 4.7 Stabilité des formulations d'esters méthyliques d'huile végétale contenant des tensioactifs ou le co-solvant.

Des formulations de nettoyage ont donc été préparées avec différentes concentrations de tensioactifs.

Les résultats des essais de nettoyage sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Formulation	Masse de 9394 A éliminée * (%)	Masse de 9321 A éliminée ** (%)
0%	25	35
5% XOL KD1	94	17
5% XOL KD2	52	12
10% XOL KD1	96	15
10% XOL KD2	78	14
10% XOL KD3	-	16
10% XOL KD4	-	37

* Formulations de nettoyage avec ester méthylique de coprah

** Formulations de nettoyage avec ester méthylique de colza

Tableau 4.8 Pourcentages massiques des pré-polymères de colle éliminés des supports après nettoyage avec les formulations à base d'esters méthyliques d'huile végétale et de tensioactif ou de co-solvant en présence d'ultrasons (15 min).

Nous constatons que l'ester méthylique de coprah associé à 10% de tensioactif XOLKD1 est la combinaison la plus efficace pour le nettoyage de la résine 9394A (environ 95% de pré-polymère de colle éliminé). Par contre, aucun des tensioactifs fournis par IGOL n'améliorent les performances de nettoyage avec l'ester méthylique de colza.

Cependant des essais de nettoyage sur site de pièces filetées recouvertes de pré-polymères 9394A à l'aide du mélange ester – XOLKD1 ne conduisent pas aux résultats attendus. En effet, une bonne partie du pré-polymère est éliminée en surface. Par contre, il en reste encore dans le filetage des pièces. Il est alors nécessaire de frotter manuellement avec une brosse pour éliminer la totalité du produit.

Finalement, l'entreprise DIMEX a retenu de cette étude l'ester méthylique de colza pour nettoyer les pièces de ses machines de conditionnement recouvertes de pré-polymères de colle et s'est équipée d'un bain ultrasons. Elle a sélectionné cet ester qui est globalement efficace pour le nettoyage des deux pré-polymères et le moins coûteux.

Aujourd'hui, le nettoyage s'effectue par trempage des pièces dans l'ester méthylique de colza en présence d'ultrasons pendant quelques heures, mais sont rincées avec l'acétone pour éliminer l'ester résiduel et les traces éventuellement encore présentes de pré-polymères pour répondre aux cahiers des charges des sociétés utilisatrices de colles.

Actuellement, à la demande de DIMEX, d'autres travaux de recherche de solvants de substitution dans ce domaine d'applications sont poursuivis au Laboratoire de Chimie Agro-industrielle en collaboration avec la société ACTION PIN.

4.2 Régénération du solvant par filtration tangentielle

Les solutés entraînés lors du nettoyage sont généralement très polluants, et les effluents générés sont souvent traités en tant que déchets, alors qu'il serait plus intéressant de les recycler.

Le recyclage des esters d'huile végétale est généralement réalisé soit par distillation sous vide soit par ultra/nano filtration tangentielle.

La distillation est souvent utilisée pour les solvants organiques conventionnels, mais peut être appliquée également pour les esters d'acide gras. Par exemple, en imprimerie, les

esters contaminés par les encres, l'eau et la poussière de papier peuvent être ainsi régénérés. Le principal inconvénient de la distillation est lié aux coûts énergétiques.

Dans le cas de la filtration tangentielle, la sélectivité est basée sur la différence de taille des particules à séparer (séparation mécanique) et sur les interactions entre membrane et molécules. Comme cette technologie ne nécessite pas d'apport thermique, la dépense énergétique est beaucoup plus faible. Ce système a prouvé son efficacité pour recycler les agents nettoyants à haut point d'ébullition tels que les esters d'acide gras. Néanmoins des essais pilotes doivent être réalisés pour chaque application, du fait de la spécificité des mécanismes impliqués dans la séparation.

4.2.1 Les procédés de filtration

4.2.1.1 Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle

Lors de la filtration classique, ou filtration frontale, les particules retenues s'accumulent pour former un dépôt, appelé gâteau. Ce gâteau oppose une résistance à la filtration qui augmente avec son épaisseur. La taille, la forme et la compressibilité des molécules modifient également la résistance du gâteau. Ainsi des petites molécules compressibles forment un gâteau pratiquement imperméable. La filtration de petites molécules ne peut donc pas être menée en mode frontal mais en mode tangentiel.

Lors de la filtration tangentielle, l'alimentation est amenée tangentiellement à la membrane. Sous l'action de la pression, une partie du fluide traverse la membrane, et constitue le perméat. La partie qui ne traverse pas constitue le rétentat. La circulation du rétentat tangentiellement à la membrane permet de limiter l'accumulation de particules retenues à la surface de la membrane, et ainsi de diminuer le colmatage (figure 4.1) [6].

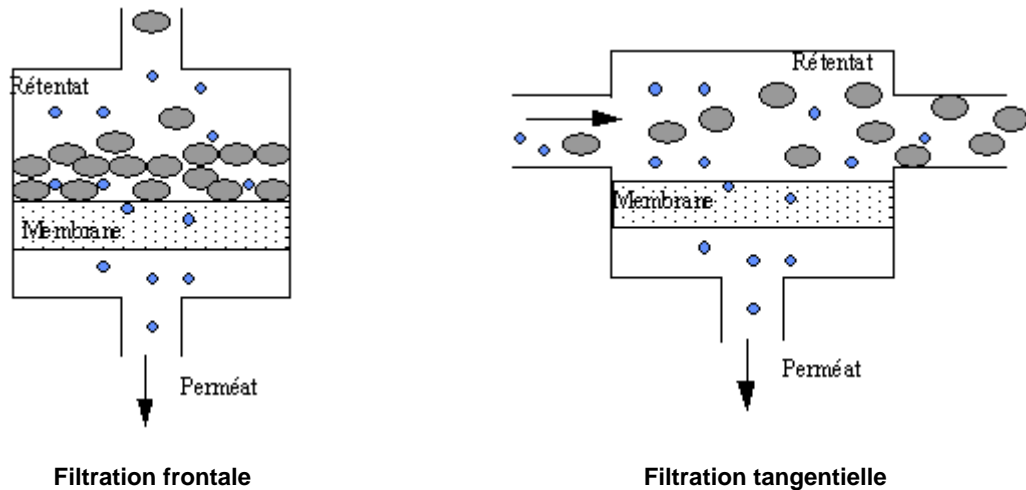


Figure 4.1 Principe de fonctionnement de la filtration frontale et de la filtration tangentielle.

Les conditions opératoires sont donc, outre la température, la pression transmembranaire et la vitesse de circulation tangentielle du fluide.

4.2.1.2 La filtration à membrane

Les procédés de séparation à membranes sont des procédés physiques de séparation où la membrane est utilisée pour ses propriétés sélectives. Par définition, une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare. La force de transfert peut être un gradient de pression, de concentration, ou de potentiel électrique.

Les membranes sont constituées d'une couche support, qui apporte la résistance mécanique, et d'une couche filtrante de très faible épaisseur, qui permet la sélectivité. Il existe une grande diversité de membranes que l'on classe selon leur matériau et leur forme (liée à leur mode de fabrication). On distingue les membranes de natures organique et minérale. Les membranes organiques sont élaborées à partir de polymères organiques de synthèse : polysulfone, polyéther sulfone, polyamide,... Les membranes minérales sont constituées à base de couches poreuses de céramique, de carbone aggloméré, d'oxyde d'alumine, d'oxydes de titane ou de zircone. Les membranes minérales sont plus robustes (résistance mécanique, chimique et thermique) que les membranes organiques, mais plus coûteuses. Le choix entre ces deux types de membranes s'effectue en fonction de la nature des milieux à traiter et des

conditions de fonctionnement. Les membranes sont caractérisées par leur porosité (ou pourcentage de vide), leur perméabilité, leur diamètre moyen des pores et la répartition des diamètres autour de cette moyenne [7].

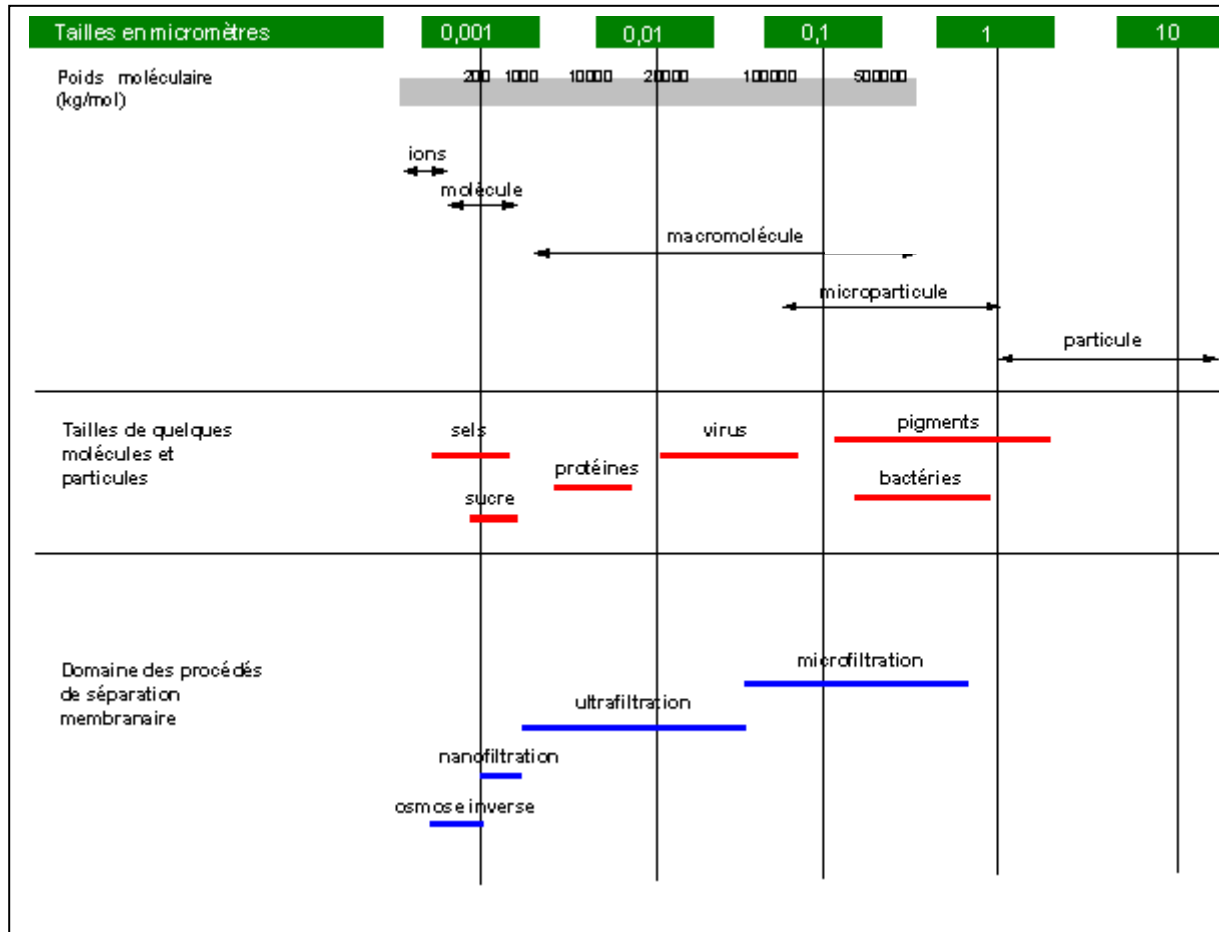


Figure 4.2 Les techniques membranaires de séparation.

Il existe 4 procédés membranaires à gradient de pression : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Ces procédés se distinguent par la taille et la nature des espèces qu'ils peuvent séparer. Ces procédés membranaires sont utilisés pour séparer et/ou concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou séparer des particules ou microorganismes en suspension dans un liquide. Comme on peut le voir dans la figure 4.2, la séparation des molécules relativement petites, peut se faire avec des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse [8].

Le tableau suivant illustre les caractéristiques de chaque technique :

Procédé	Origine de la sélectivité	Force motrice	Diamètre des pores	Seuil de coupure	Consommation énergétique	Procédés concurrents
Microfiltration MF	Différence de taille entre les particules ou molécules à séparer	pression 0,1 à 3 bar	0,1 à 10 μm	-	1-10 kWh/m ³	Filtration Centrifugation
Ultrafiltration UF	Différence de taille et de charge entre les particules ou molécules à séparer	pression 3 à 10 bar	0,01 à 0,1 μm	1 – 300 kDa	1-10 kWh/m ³	Evaporation Distillation Echange d'ions
Nanofiltration NF	Différence de taille et de charge entre les particules ou molécules à séparer	pression 10 à 50 bar	~ 1 nm	200 - 1 000 Da	5-50 kWh/m ³	Evaporation OI Echange d'ions
Osmose inverse OI	Différence de solubilité et de diffusion dans la membrane des molécules à séparer	pression 30 à 100 bar	membrane dense	< 200 Da	10-200 kWh/m ³	Evaporation Distillation Echange d'ions

Tableau 4.9 Comparaison des procédés de filtration : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse.

Plus le procédé retient des entités de petite taille, plus la pression à appliquer est forte (moins d'un bar pour la microfiltration, jusqu'à plusieurs dizaines de bars pour l'osmose inverse) et plus la consommation énergétique est élevée. La consommation énergétique dépend également de la vitesse tangentielle de la circulation du fluide. Néanmoins, les procédés membranaires sont des techniques de séparation peu consommatrices d'énergie : de 1 à quelques dizaines de kWh/m³ de produit traité, suivant la taille des composés qui doivent être séparés (tableau 4.9). Leur consommation énergétique est faible (quelques kWh/m³ de perméat) par rapport à des procédés thermiques (de 100 à 900 kWh/m³ de produit traité pour un évaporateur, avec ou sans effets multiples).

Les mécanismes de transport et de sélectivité lors de la filtration sont différents suivant les procédés : en MF et UF, le transport est convectif dans les pores. La sélectivité est alors donnée par effet tamis, c'est-à-dire que les molécules de taille supérieure au diamètre des pores sont retenues, celles de tailles inférieures traversent librement. Dans le cas des membranes de NF, un transport diffusif dans le matériau membranaire est associé au transport convectif. La sélectivité est liée à la taille des molécules, mais également aux interactions membrane/solvant/soluté. Pour l'OI, la membrane est dense, sans pore, et le mécanisme de

transport est une sorption puis une diffusion dans le matériau membranaire. La sélectivité est liée à une différence de solubilité et de diffusivité entre les différents constituants de la solution filtrée.

Les équipements membranaires de filtration tangentielle existants sur le marché se présentent sous quatre formes prépondérantes ou modules : tubulaire, multi-canal, spirale, plan et fibres creuses (tableau 4.10).

Les avantages de ces procédés, comparés aux techniques conventionnelles, sont nombreux. Dans la plupart des cas:

- le procédé est réalisé à température ambiante, ce qui permet de traiter les produits thermosensibles,
- le fractionnement se fait sans changement de phase, ce qui est très avantageux au niveau énergétique comparé à la distillation ou à l'évaporation,
- il n'y a pas d'utilisation d'adjuvants ou de tiers corps,
- les installations sont compactes, modulables et peuvent fonctionner en continu,

Module	Description	Caractéristiques	Matériau
Tubulaire	Membranes sous forme de tube (jusqu'à 13 mm de diamètre)	<ul style="list-style-type: none"> - Technologie simple - Faible compacité - Le fluide à traiter peut circuler à l'intérieur ou à l'extérieur des tubes - Peut traiter tous types de produits (fluides visqueux, chargés), supporte 80 bars - Coûts d'installation relativement importants 	<ul style="list-style-type: none"> - organique (rare) - minéral
Multi-canal	Barreau percé de plusieurs canaux (3 à 30)	<ul style="list-style-type: none"> - Meilleure compactibilité en tubulaire - Technologie simple - Peut traiter tous types de produits (fluides visqueux, chargés), supporte 80 bars - Coûts d'installation relativement importants 	<ul style="list-style-type: none"> - minéral
Spirale	Membranes planes roulées en spirale	<ul style="list-style-type: none"> - Capacité de filtration élevée - Coût moindre - Bonne compacité - Sensibilité au colmatage (pré-traitement nécessaire) - Difficultés rencontrés lors du nettoyage - Réservé aux produits peu concentrés et au traitement de l'eau. 	<ul style="list-style-type: none"> - organique
Plan	Membranes planes	<ul style="list-style-type: none"> - Système plus souple et plus modulable - Visualisation du perméat produit par chaque élément - Système peu compact - Très bien adapté à certaines applications ne nécessitant pas de pression de fonctionnement trop élevée 	<ul style="list-style-type: none"> - organique - minéral (rare)

Fibres creuses	Membranes sous forme de capillaire (tube de 1 à 2 mm de diamètre)	<ul style="list-style-type: none"> - Compacité élevée - Canaux très fins de l'ordre d'un cheveu- Fragile - Sensibilité au colmatage - Inapplicable en dehors du traitement de l'eau
-----------------------	---	---

Tableau 4.10 Equipements industriels de filtration utilisant des membranes.

L'analyse technico-économique d'un procédé membranaire est fondée sur les critères suivants:

- la sélectivité : avec la membrane et le procédé choisi, les concentrations dans le filtrat et/ou le rétentat définies dans le cahier des charges doivent être respectées,
- la productivité : la densité de flux de perméation doit être la plus forte possible, en mettant en oeuvre des conditions opératoires douces (faible pression transmembranaire et faible vitesse tangentielle de circulation) afin de limiter la surface membranaire à installer
- le nettoyage des membranes : le colmatage des membranes évolue au cours du temps et nécessite des arrêts de production pour nettoyer les membranes. Des cycles de nettoyage sont en en général mis en place avec un protocole opératoire optimal (durée des cycles, consommation d'énergie, d'eau et de produits chimiques) afin de retrouver les performances initiales des membranes [6-8].
- et enfin les coûts d'investissements et de fonctionnement de l'installation).

Dans notre cas, nous avons recherché la membrane la plus adaptée à la séparation des pré-polymères des esters. Les tests ont donc porté sur des membranes de composition différente avec des seuils de coupure variés pour évaluer celle qui sera la plus efficace. Afin de valider les performances de procédé, nous avons déterminé la sélectivité de la membrane, mais également le débit de production en fonction de la pression de fonctionnement.

4.2.2 Conditions expérimentales

La filtration tangentielle a été utilisée, avec pour objectif la production d'un effluent réutilisable pour le nettoyage (perméat de filtration) et un effluent à traiter sur station (rétentat de filtration). Des essais de recyclage de l'ester méthylique ont été réalisés sur les effluents

issus du premier bain de lavage. Cet effluent est principalement composé des esters méthyliques d'acide gras et de pré-polymères de résine époxy.

4.2.2.1 Appareil Pilote

Les essais ont été menés avec un appareil pilote DSS LabStak M20 de Alfa Laval prêté par la société Applexion. Ce type d'installation est spécialement conçu pour l'étude de la faisabilité de la filtration avec des membranes organiques.

L'installation se compose d'une cuve d'alimentation de 5L en acier inoxydable, d'une pompe à engrenage, de manomètres relatifs à bain glycéro placé au niveau de l'alimentation et du rétentat, et d'un empilement de membranes planes circulaires. Le perméat est recyclé dans la cuve d'alimentation. Le schéma de l'installation pilote est montré dans l'annexe 5.

La force motrice ou pression transmembranaire (PTM) a été mesurée comme étant la différence de pression entre le niveau des membranes et celle du perméat. La pression au niveau de perméat a été considérée comme étant la pression atmosphérique et la pression au niveau des membranes comme étant la moyenne entre la pression d'alimentation et celle du rétentat.

4.2.2.2 Membranes

La filtration a été réalisée sur des membranes planes sous forme de disques évidés de diamètre extérieur de 20 cm et de diamètre intérieur de 6 cm et dont la surface filtrante est de 0,015 m². Les membranes ont été empilées les unes sur les autres avec des disques espaceurs qui permettent la récupération du perméat.

Ces membranes, fournies par la société Applexion, sont différentes membranes commerciales d'osmose inverse et de nanofiltration. Les caractéristiques de ces membranes sont répertoriées dans le tableau 4.11.

Nom	Origine	Sélectivité	Composition	Abréviation
DL ETNA01	DSS	Osmose Inverse	PVDF*	PVDF* RO
GR95PP	DSS	Osmose Inverse	PES**/polypropylène	PES** RO
AG	Osmonics	Osmose Inverse	Polyamide	Polyamide RO1
BW	Osmonics	Osmose Inverse	Polyamide	Polyamide RO2
NFPE510	FilmTec	Nanofiltration	PES**, 1000Da	PES** NF

* PVDF : Polyvinylidifluorure

** PES : Polyéthersulfone

Tableau 4.11 Caractéristiques des membranes utilisées dans cette étude.

4.2.2.3 Procédures de recyclage et d'analyse

Les essais ont été conduits avec deux types d'ester méthylique, l'ester méthylique de colza et l'ester méthylique de coprah. Tout d'abord la filtration a été réalisée avec les esters non pollués afin de déterminer la perméabilité des membranes aux esters. Ensuite, les essais de filtration ont été réalisés sur un mélange contenant l'ester et le pré-polymère Araldite MY0510 (contenu dans le 9321A) à une concentration de 7% en masse.

Pour chaque essai, nous avons suivi l'évolution du débit de perméat au cours du temps jusqu'à sa stabilisation. Lors de la filtration du mélange, des prélèvements de perméat ont été effectués lorsque le flux fut stabilisé afin d'évaluer la sélectivité de chaque membrane. Le dosage du pré-polymère a été réalisé par chromatographie liquide haute performance (colonne greffée en C18, acétonitrile comme phase mobile) avec un détecteur UV à barrettes de diodes à la longueur d'onde de 250nm.

Les essais ont été réalisés à différentes PTM afin d'évaluer son influence sur les performances de filtration et de sélectivité.

4.2.3 Résultats

4.2.3.1 Filtration de l'ester de colza avec ou sans pré-polymère de résine époxy

Le débit obtenu lors de la filtration de l'ester de colza non pollué est faible, de quelques mL/min, pour toutes les membranes testées. Ce résultat semble indiquer que le

mécanisme de transport se ferait selon le mécanisme de solubilisation/diffusion. Néanmoins, le débit diminue au cours du temps de filtration (figures 4.3, 4.4 et 4.5) ce qui traduit la présence d'un colmatage progressif. Dans ce cas, le colmatage apparaîtrait à la surface de la membrane, par création d'un dépôt limitant le transfert. Cette évolution se retrouve pour les trois pressions de fonctionnement imposées.

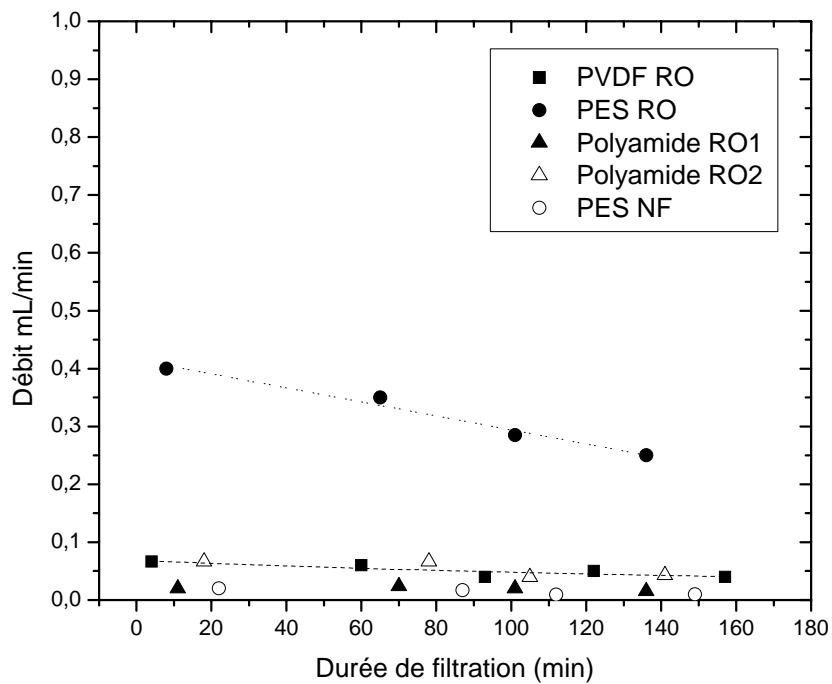


Figure 4.3 Evolution du débit de perméat au cours du temps lors de la filtration de l'ester méthylique de colza à une pression de 4 bars et à une température de 25°C.

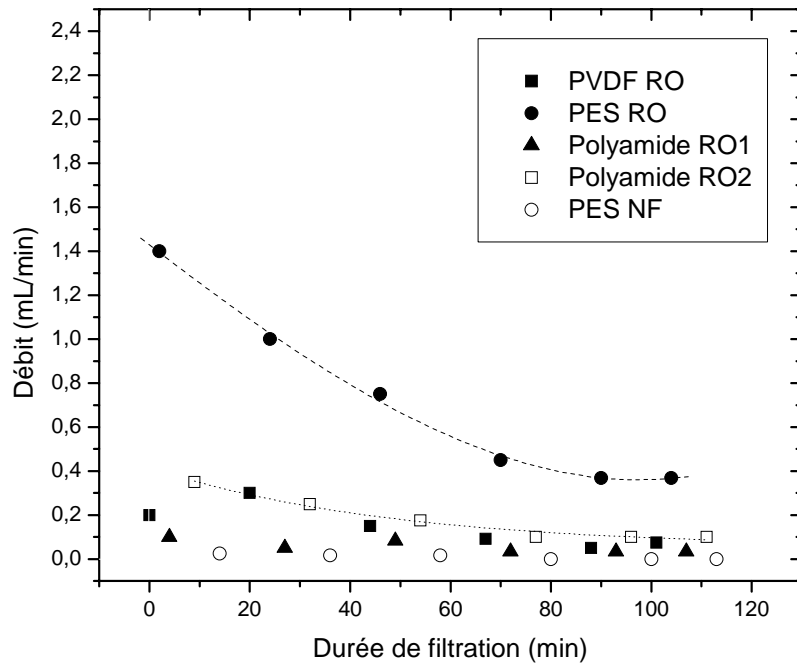


Figure 4.4 Evolution du débit de perméat au cours du temps lors de la filtration de l'ester méthylique de l'huile de colza à une pression de 6 bars et à une température de 25°C.

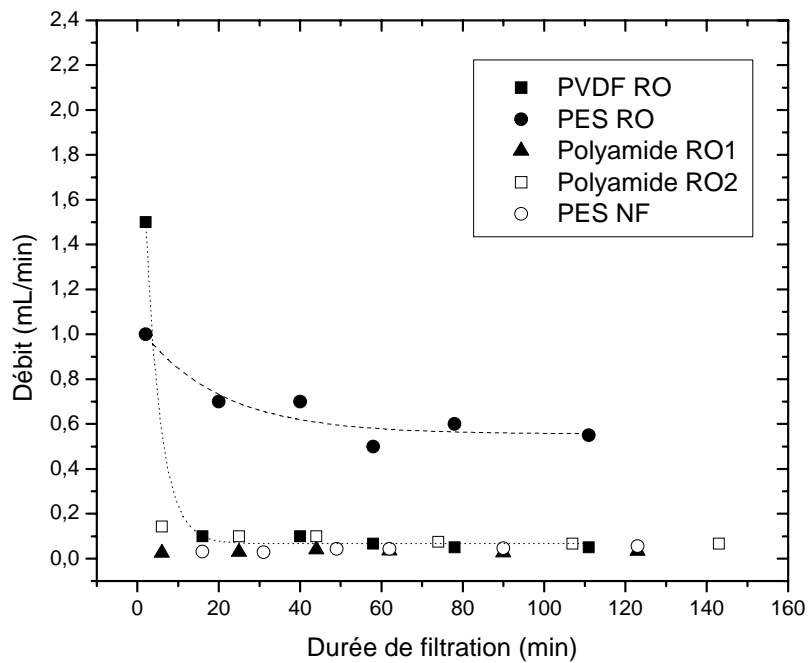


Figure 4.5 Evolution du débit de perméat au cours du temps lors de la filtration de l'ester méthylique de l'huile de colza à une pression de 9 bars et à une température de 25°C.

Le débit de perméat par unité de surface, ou flux de perméat, reste stable lorsque la pression transmembranaire augmente de 4 à 9 bars, excepté pour la filtration avec la membrane PES RO (figure 4.6). Comme la pression transmembranaire est la force motrice de la filtration, le flux de perméat augmente généralement avec la pression lors de la filtration d'un solvant pur comme de l'eau. Ce résultat indique donc que l'ester de colza ne traverse pas les membranes de la même manière que l'eau. Les interactions membrane/solvant semblent limiter son transfert au travers des membranes sauf avec la membrane PES RO. Cette limitation est liée à une diminution de l'adsorption et de la diffusivité. Lorsque les interactions solvant/membrane sont élevées, l'influence de la pression n'est plus idéale, et une augmentation de pression n'induit plus systématiquement une augmentation de flux de perméat [9]

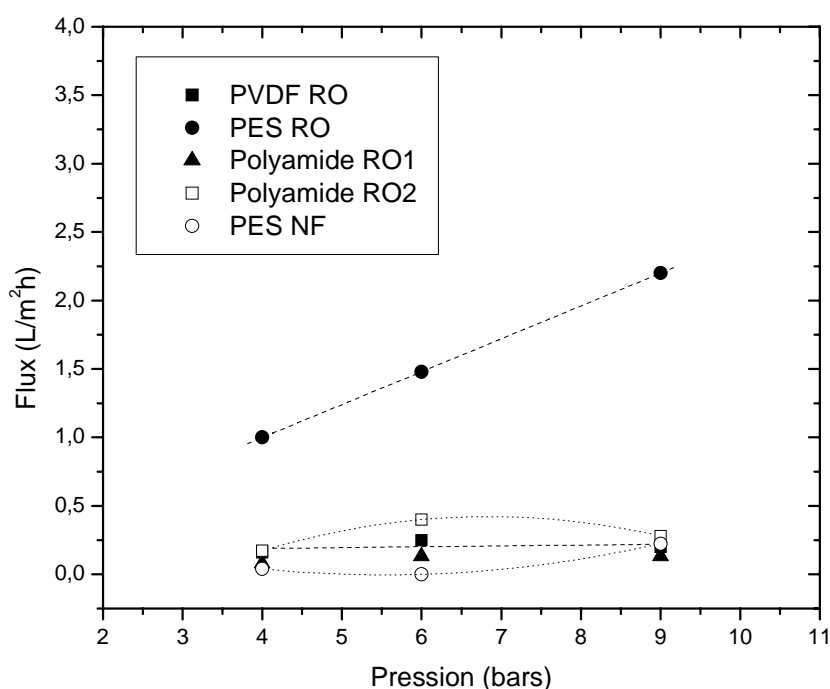


Figure 4.6 Evolution du flux de perméat en fonction de la pression pendant la filtration de l'ester méthylique de colza (Temps de filtration : une fois que le débit de perméat s'a stabilisé, environ 60 min).

Ces essais montrent néanmoins que la pression ne diminue pas les performances de filtration. La PTM de 9 bars a donc été considérée comme la plus favorable à la filtration de l'effluent de nettoyage

Les filtrations des mélanges de pré-polymères de résine époxy (Araldite MY0510 et EPIKOTE TM) et d'ester méthylique ont été réalisées avec une pression de 9 bars, pour éviter les effets indésirables de la poudre d'aluminium sur la filtration.

Avec les pré-polymères de résine époxy de qualité industrielle sans poudre d'aluminium, le flux de perméat est resté constant au cours de la filtration, à une valeur inférieure à celle obtenue lors de la filtration avec l'ester pur (figure 4.7). Ce résultat indique que les molécules de pré-polymère de résine époxy diminuent la perméabilité de la membrane. Dans le cas de la membrane PES RO, le flux du perméat ne se stabilise pas réellement, du fait du colmatage progressif de la membrane. Néanmoins, cette membrane présente encore la valeur de flux la plus élevée sur une longue période.

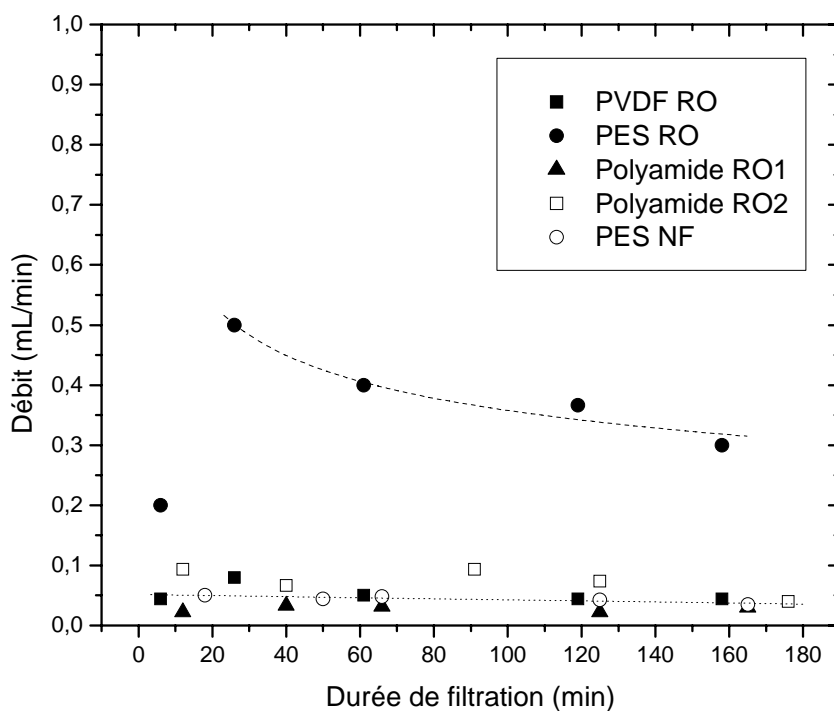


Figure 4.7 Evolution du débit de perméat au cours du temps pendant la filtration de l'ester méthylique de colza contenant 7% d'Araldite MY0510

Des échantillons de perméat ont été collectés lors de la filtration afin d'évaluer la sélectivité des membranes. Les résultats montrent que la séparation ester-pré-polymère peut être réalisée de manière efficace avec les membranes de filtration. Le taux de rétention (TR) (tableau 4.12) a été calculé à partir de l'équation (4.1).

$$TR = [1 - C_P / C_A] * 100 \quad (4.1)$$

avec C_P la concentration dans le perméat et C_A la concentration dans l'alimentation.

Type de membrane	Taux de rétention (%)	Flux de perméat ($L h^{-1} m^{-2}$)
PVDF RO	98	0.2
PES RO	7	1.2
Polyamide RO1	94	0.1
Polyamide RO2	77	0.2
NF	84	0.1

Tableau 4.12 Taux de rétention de l'Araldite MY0510 en fonction des membranes utilisées.

Les deux membranes les plus efficaces ont été les membranes PVDF RO et Polyamide RO1 qui présentent des taux de rétention supérieurs à 90%, mais avec les flux de perméat stabilisés proches de $0.1 L h^{-1} m^{-2}$. La membrane PES RO (osmose inverse) qui a présenté un flux de perméat beaucoup plus élevé, présente en revanche un taux de rétention très faible. Ce taux de rétention est plus important que celui obtenu avec la membrane de nanofiltration (NF) (84%), ce qui confirme que le transfert dépend davantage des interactions avec la membrane que de la taille des pores de la membrane.

4.2.3.2 Filtration de l'ester de coprah avec ou sans pré-polymères de résine époxy

La filtration de l'ester de coprah non pollué donne des résultats similaires à ceux obtenus lors de la filtration de l'ester de colza. Les flux de perméat sont faibles et n'évoluent pratiquement pas avec l'augmentation de la PTM, sauf avec la membrane PES RO, qui présente le flux de perméat le plus élevé (figures 4.8 à 4.11).

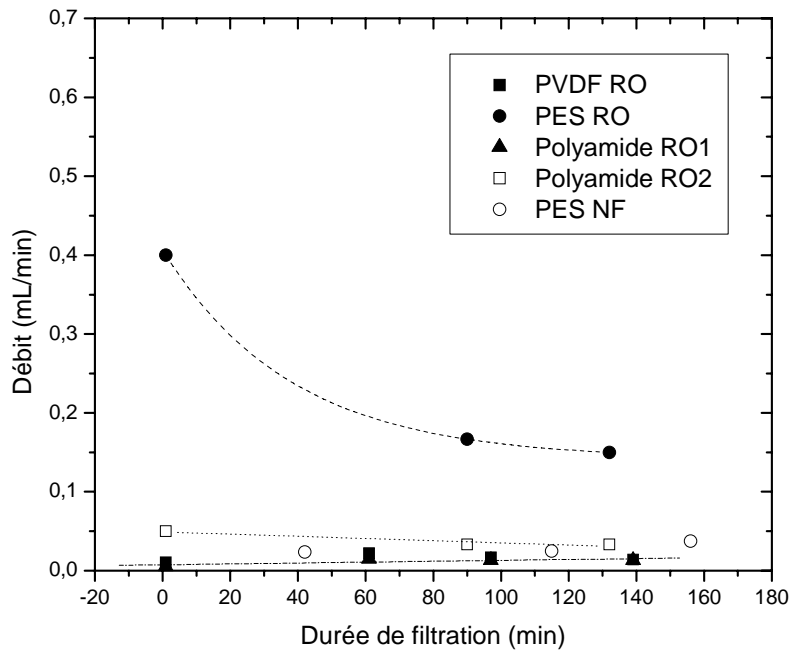


Figure 4.8 Evolution du débit de perméat au cours du temps lors de la filtration de l'ester méthylique de coprah à une pression de 5 bars et une température de 25°C.

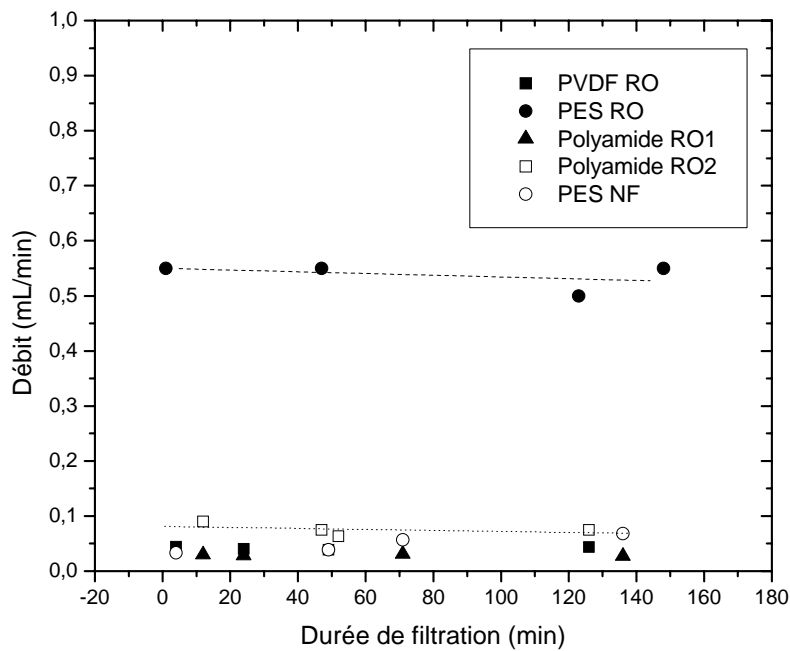


Figure 4.9 Evolution du débit de perméat au cours du temps lors de la filtration de l'ester méthylique de coprah à une pression de 6.5 bars et une température de 25°C.

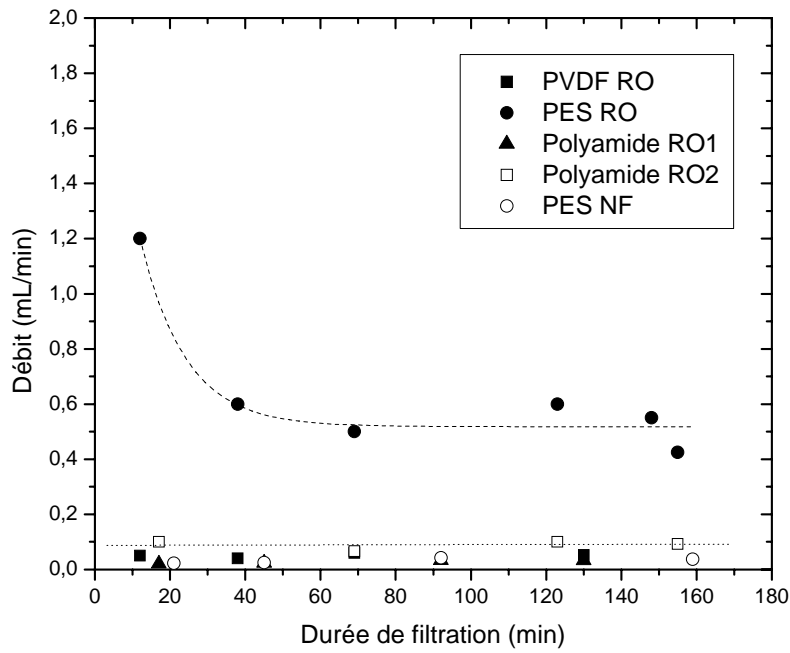


Figure 4.10 Evolution du débit de perméat au cours du temps lors de la filtration de l'ester méthylique de coprah à une pression de 8 bars et une température de 25°C.

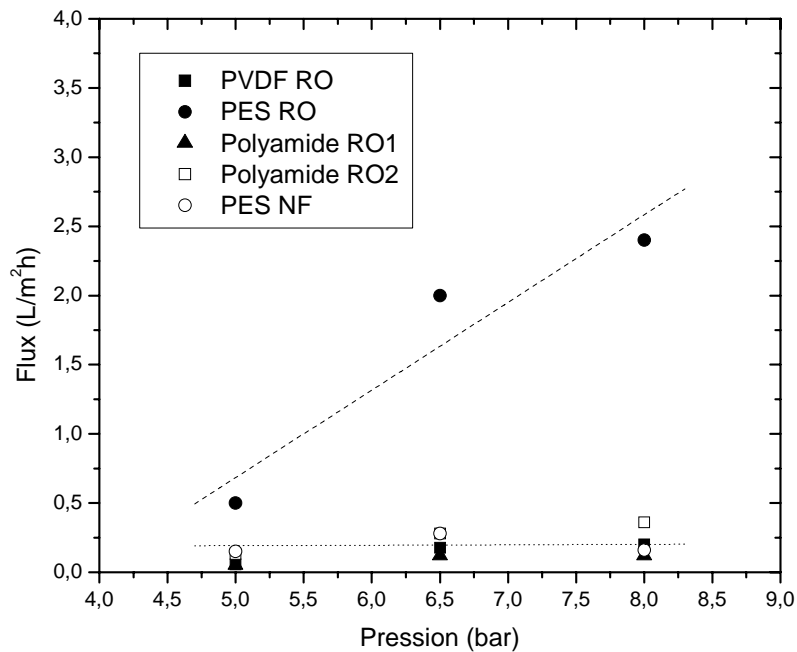


Figure 4.11 Evolution du flux de perméat en fonction de la pression pendant la filtration de l'ester méthylique de coprah.

La filtration du mélange composé d'ester et de pré-polymère de résine époxy réalisée à 8 bars a donné des résultats similaires à ceux obtenus avec l'ester de colza. Le débit se stabilise à des valeurs très faibles à l'exception de la filtration avec la membrane PES RO où le débit est proche de 1ml/min (figure 4.12).

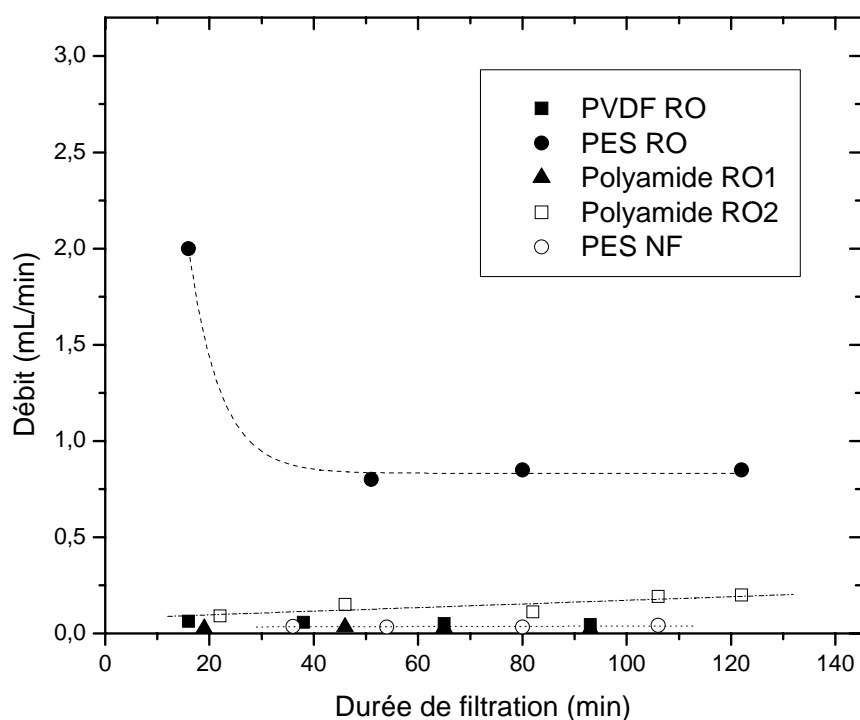


Figure 4.12 Evolution du débit de perméat au cours du temps lors de la filtration de l'ester méthylique de coprah contenant 7% d' EPIKOTE TM.

Il apparaît que l'optimisation des performances de filtration nécessite la compréhension des mécanismes de transport au travers des membranes. Les membranes d'osmose inverse sont généralement considérées comme denses, c'est-à-dire dépourvues de porosité interne, et le transport est généralement décrit par le modèle de solubilisation-diffusion. Comme dans notre cas, le solvant est de grande taille, il semble possible d'étendre ce modèle à la description des résultats obtenus avec la membrane de nanofiltration. Dans ce

modèle, le transport est réalisé en trois étapes, adsorption (solubilisation) du solvant (ou du soluté) dans le matériau membranaire, puis diffusion dans la membrane et désorption du matériau membranaire. La force motrice est le gradient de potentiel chimique, qui dans le cas du solvant est principalement le gradient de pression, alors que dans le cas du soluté, la force motrice est le gradient de concentration [9]. Le flux de solvant et le flux de soluté peuvent alors être décrits à partir des équations suivantes :

$$J_{\text{solvant}} = P\Delta P$$
$$J_{\text{soluté}} = B\Delta C$$

où P et B représentent les perméabilités, respectivement du solvant et du soluté, et, ΔP et ΔC , les gradients respectivement de pression et concentration.

La perméabilité P est souvent calculée à partir de l'équation suivante :

$$P = D.S$$

où D et S sont respectivement la diffusivité et la solubilité du solvant dans le matériau membranaire.

La perméabilité du solvant peut donc être déterminée expérimentalement à partir des mesures de flux de perméat en fonction de la pression. Les résultats montrent que le flux n'augmente pas de manière linéaire avec la pression, et donc qu'il n'est pas possible de définir une constante de perméabilité. Ces résultats signifient que le modèle de solubilisation/diffusion, qui suppose que la perméabilité est constante n'est pas valide pour notre système. Des résultats comparables se rencontrent lors de la filtration de solvants ayant une forte affinité pour le matériau membranaire. Les fortes interactions rendent alors le comportement du système membrane/solvant non idéal, avec des isothermes de sorption non linéaire quand la pression augmente [9]. De ce fait, la solubilité et la diffusivité évoluent avec les conditions opératoires, ce qui modifie la perméabilité de la membrane de manière non idéale. Il est néanmoins possible de dégager une valeur moyenne de perméabilité pour chaque membrane (tableau 4.13)

Nom	Composition	Abréviation	Perméabilité Colza (Lh ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹)	Perméabilité Coprah (Lh ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹)
DL ETNA01	PVDF	PVDF RO	0,037	0,021
GR95PP	PES/polypropylène	PES RO	0,247	0,167
AG	Polyamide	Polyamide RO 1	0,017	0,014
BW	Polyamide	Polyamide RO 2	0,047	0,040
NFPE510	PES, 1000 Da	PES NF	0,011	0,030

Tableau 4.13 Perméabilité des membranes aux esters de colza et coprah.

Nous constatons, d'après le tableau 4.13 que la perméabilité d'une même membrane (même matériau) varie en fonction de la nature du solvant. Cette différence entre les solvants pour un même matériau est principalement liée à une différence de solubilité, car les diffusivités sont relativement proches [10]. La diffusion d'un solvant dans un matériau dépend des interactions mises en jeu entre les molécules. La détermination de ces forces peut être réalisée :

- par la modélisation : en utilisant des modèles type équations d'état comme UNIFAC-FV [10],
- ou par la mesure des propriétés de surface.

La méthode de mesure de l'angle de goutte a été utilisée dans un premier temps afin de définir s'il existait une corrélation simple entre les supports utilisés, leurs propriétés de surface et les performances obtenues lors de la filtration. Cette méthode a été privilégiée car elle était déjà utilisée pour la caractérisation de membranes de filtration.

Les mesures ont été réalisées par détermination de l'angle de contact dans l'air d'une goutte d'eau sur les membranes. Les résultats ne montrent pas une réelle corrélation entre le caractère hydrophobe et la perméabilité à l'ester (figure 4.13).

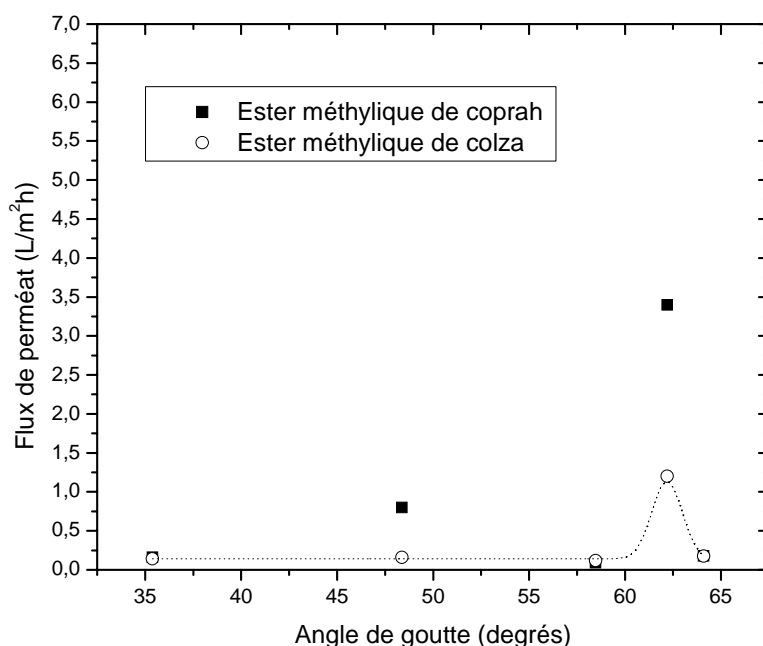


Figure 4.13 Evolution du flux de perméat à 8 bars pour l'ester méthylique de coprah et à 9 bars pour l'ester méthylique de colza, en fonction de l'angle de goutte.

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées. Tout d'abord les mesures n'ont pas été réalisées dans les conditions de fonctionnement. En particulier la structure des membranes se modifie lorsqu'elles sont en contact avec l'ester lors de la filtration. La comparaison des angles de contact, avant et après filtration, montre que le dépôt formé lors de la filtration modifie nettement les propriétés de la membrane (tableau 4.14). En effet, lors de la filtration de triglycérides, Kartika et coll. [11] ont montré que ces molécules s'orientent à la surface en fonction de la nature de la membrane et de sa porosité.

Membranes	Angle de goutte avant filtration (°)	Angle de goutte après filtration (°)
DL ETNA01	56,9	64,1
GR95PP	-	62,2
AG	46,3	58,5
BW	46,0	48,4
NFPE510	65,5	35,4

Tableau 4.14 Angle de contact entre une goutte d'eau et la membrane avant et après filtration de l'ester méthylique de colza.

4.3 Conclusions

Le procédé de nettoyage de pré-polymères de colles industrielles (9394A et 9321A) retenu à l'issue de cette étude met en œuvre une action chimique d'une formulation de nettoyage à base d'ester méthylique d'huile végétale et une action mécanique à l'aide des ultrasons.

En effet, sans l'effet des ultrasons, les pré-polymères de colle sont très peu solubilisés dans les esters d'huile végétale.

Par contre, sous ultrasons à une fréquence de 35kHz, la solubilisation a lieu grâce à l'effet mécanique et à l'évolution de la température du solvant à 45°C après 15 minutes.

L'ester méthylique de colza s'est relevé être l'agent de nettoyage le plus efficace pour les supports (en acier inoxydable, en polyéthylène et en fer blanc) recouverts du pré-polymère de colle 9321A (à base de triglycidyl p-aminophénol). Par contre pour le pré-polymère 9394 A (à base de diglycidyl éther de bisphénol A), la meilleure performance de nettoyage est obtenue avec l'ester méthylique de coprah associé à 10% de tensioactif sélectionné par l'entreprise IGOL INDUSTRIE.

L'efficacité du nettoyage est liée non seulement à la solubilité des pré-polymères dans le solvant de nettoyage mais aussi à l'effet mécanique (décrochage des pré-polymères du support), à la température du co-solvant et à la présence de particules d'aluminium dans les mélanges industriels.

Les essais pilotes de nettoyage sur site industriel de la société DIMEX à Escalquens (Haute Garonne) n'ont pas conduit aux résultats attendus concernant le nettoyage de pièces filetés en acier inoxydable recouvertes de pré-polymère 9394A à l'aide de la formulation « ester de coprah-XOLKD1 ». Les essais ont conduit l'entreprise DIMEX à remplacer l'acétone et la méthyléthylcétone par l'ester méthylique de colza pour nettoyer toutes les pièces de ses machines de conditionnement de colles. Cependant, il s'est avéré nécessaire de rincer les pièces après trempage dans l'ester méthylique, avec l'acétone pour éliminer le résidu d'ester et pour répondre aux cahiers de charge des sociétés utilisatrices de colles.

Pour séparer les solutés (pré-polymères de résine époxy) du solvant afin de recycler les esters méthyliques, nous avons mis en œuvre un procédé de filtration tangentielle à membranes.

Les résultats indiquent que pour la filtration d'ester méthylique d'huile de colza et de coprah par des membranes de porosité très faible, les interactions membranes/solvant

participent à l'efficacité de la filtration (flux de perméat et sélectivité). Les performances optimales sont obtenues avec la membrane ETNA01 (PVDF RO, DSS) avec un flux de perméat de 0.1 L/m²h et une sélectivité supérieure à 95%. Dans le cas de la membrane PES RO, le débit est important, mais le taux de rétention reste très faible, rendant le procédé difficile à mettre en œuvre.

A la vue des ces résultats, il semble difficile d'envisager une installation industrielle pour le traitement des effluents d'ester méthylique. En effet, les conditions suggérées par les essais de filtration mettent en œuvre une surface filtrante trop importante.

Dans l'avenir, nous envisageons la poursuite des essais de filtration avec des membranes de nanofiltration en PVDF qui est la plus performante en rétention du pré-polymère, afin de déterminer s'il est possible d'augmenter le flux tout en conservant les propriétés de sélectivité. L'utilisation de la méthode de la bulle captive pourrait permettre de réaliser une sélection plus rapide des membranes tout en améliorant la compréhension des mécanismes de transfert au travers des membranes denses. En effet, cette méthode est utilisée pour caractériser les composantes dispersives et polaires des interactions du polymère de la membrane.

Une solution alternative à la filtration sur membrane pourrait consister à fixer le pré-polymère sur un support comme le charbon actif, une résine ou une terre adsorbante. Cette technologie est largement utilisée dans l'industrie mais présente l'inconvénient de générer de grosses pertes de solvant, fixé sur le support, et de produire un déchet solide à retraiter.

References

- [1] Suslick, K. S., Interparticle Collisions Driven by Ultrasound, *Science* 247, 1067 (1990)
- [2] Didenko, Y. T., Suslick, K. S., The energy efficiency of formation of photons, radicals and ions during single-bubble cavitation, *Nature* 418, 394 (2002).
- [3] Suslick, K. S., *Sci. Am.* 260, 80 (February 1989).
- [4] Luche, J-L., *Synthetic Organic sonochemistry* (Plenum, New York, 1998).
- [5] Kujipers, M. W. A., van Eck, D., Kemmere, M. F., Keurentjes, J. T. F., Cavitation induced reactions in high pressure carbon dioxide, *Science* 298, 1969 (2002).
- [6] G. Daufin, F. Rene et P. Aimar coordinateurs, Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire, *Lavoisier Tec & Doc*, 1998.
- [7] Guide de la nanofiltration, Cahier du CFM n°1, 2000.
- [8] Micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes, traitement des eaux et des effluents, Cahier du CFM n°2, 2002.
- [9] Subramanian, R., Raghavaro, K., Nakajima, M., Nabetani, H., Yamaguchi, T. et Kimura, T., Application of dense membrane theory for differential permeation of vegetable oil constituents, *J. Food Eng.*, 60, 249-256 (2003).
- [10] Subramanian, R., Raghavaro, K., Nabetani, H., Nakajima, M., Kimura, T. et Maekawa T., Differential permeation of oil constituents in nonporous denser polymeric membranes, *J Membr. Sci.*, 187, 57-69 (2001).
- [11] Amalia-Kartika, Nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol, Ph. D. Thèse INP Toulouse (2005).

CONCLUSION GENERALE

Le travail de cette thèse s'inscrit dans un programme de valorisation des esters méthyliques issus des huiles végétales en tant que solvants de substitution. Cette famille d'esters issus de la transestérification des huiles végétales constitue de bons solvants candidats pour l'application visée, le nettoyage industriel. Sur un plan technique, les esters méthyliques d'acides gras offrent à une large gamme de propriétés. Leur biodégradabilité et leur point éclair élevés sont des atouts pour répondre aux nouvelles contraintes environnementales.

Nous avons considéré la problématique du nettoyage de surface, avec des supports recouverts de deux pré-polymères de résine époxy : le diglycidyl éther de bisphénol A et le triglycidyl p-aminophénol éther. Ces composés ont donc été choisis comme « soluté modèle » pour étudier la substitution de solvants traditionnels par les biosolvants choisis.

Les travaux ont fait l'objet de collaborations scientifiques et industrielles dans les domaines suivants :

- la modélisation moléculaire et les calculs *ab initio*, en partenariat avec le CIRIMAT de l'ENSIACET et l'Université Paul Sabatier.
- la mise en œuvre du dispositif « Balance de Langmuir couplée au microscope à angle de Brewster », en partenariat avec l'INRA de Nantes,
- les essais pilotes de nettoyage, avec les sociétés DIMEX, IGOL et DTA.

Les principaux objectifs portaient sur les points suivants :

- Approfondir les connaissances relatives aux mécanismes de solubilisation mis en jeu dans le cas des esters d'acides gras,
 - Comprendre le mode d'action de ces biosolvants pour améliorer les formulations et leurs conditions d'application,
 - Identifier des méthodes adaptées à l'étude des phénomènes de solubilisation en milieu organique,
 - Dégager des principes qui permettent de mieux cibler les caractéristiques de l'ester afin d'optimiser les performances de nettoyage,
- Comparer l'efficacité du nettoyage avec l'utilisation d'un biosolvant ou la mise en œuvre de la technologie du CO₂ –SC associant les esters en tant que co-solvant.

Pour cela, il était indispensable d'étudier les phénomènes aux interfaces supports/pré-polymère/solvant. Plusieurs méthodes d'investigation ont ainsi été retenues pour caractériser,

- le milieu solvant vis-à-vis du support et vis-à-vis des pré-polymères,
- le comportement des pré-polymères vis-à-vis du support,
- le milieu « solvant + pré-polymère » à l'interface liquide/air,
- la solution « pré-polymère dans ester », à la fois par des mesures expérimentales et des calculs théoriques.

L'étude physico-chimique des phénomènes de solubilisation des pré-polymères de résine époxy dans les esters d'huile végétale nous a permis d'identifier les paramètres qui gouvernent le processus de solubilisation des pré-polymères dans les esters méthyliques d'acide gras. Pour décrire ce processus, nous pouvons distinguer deux étapes : l'étape initiale de désorption physique du pré-polymère de la surface de l'acier puis l'étape de dispersion/solubilisation du pré-polymère dans le solvant.

- L'évaluation des interactions au sein du milieu liquide et avec le support (mouillabilité, tension interfaciale, travail d'adhésion et énergie de surface) a montré que le milieu solvant à base de ester méthylique d'acide gras est favorable à la désorption des deux pré-polymères de la surface d'acier inoxydable.

L'énergie d'adhésion acier/pré-polymère constitue un paramètre important qui permet de différencier l'aptitude des pré-polymères à se détacher du support acier. Ce paramètre est influencé par le caractère polaire du pré-polymère.

- Pour l'étape de dispersion/solubilisation, les interactions pré-polymères/solvant ont été évaluées en corrélant les taux de solubilité avec la viscosité, l'énergie de cohésion, les coefficients de diffusion, les paramètres de solubilité de Hansen, les tensions interfaciales relatives au solvant par rapport au pré-polymère. Nous avons ainsi validé l'aptitude des esters d'acide gras à solubiliser les pré-polymères.

De plus, la longueur de la chaîne hydrocarbonée du solvant s'est avérée une propriété importante dans la solubilisation des pré-polymères : le caprylate de méthyle qui comporte la chaîne hydrocarbonée saturée la plus courte est le solvant le plus efficace. Parmi les esters

insaturés en C18, l'oléate de méthyle a tendance à favoriser la solubilisation des pré-polymères.

D'autre part, la réalisation des isothermes de compression a mis en évidence qu'au delà d'une concentration en pré-polymère voisine de 15%, la solubilisation s'accompagne d'un phénomène d'agrégation qui s'accroît au cours du temps. D'après les calculs de mécanique moléculaire, le regroupement des molécules d'esters correspond à une configuration stable d'un point de vue énergétique.

On a observé que les facteurs favorables à l'élimination d'un pré-polymère sont :

- Une aptitude à la désorption du support, conditionnée par une énergie d'adhésion avec le support faible et une tension superficielle inférieure à celle du solvant,
- un moment dipolaire proche de celui du solvant,
- une énergie de surface correspondant aux forces minimales à vaincre par le solvant pour fragmenter la matrice de pré-polymère,
- l'accessibilité dans l'espace des molécules de pré-polymère par les molécules de solvant.

Ces caractéristiques correspondent à celles du diglycidyl éther de bisphénol A qui a montré un taux de solubilisation plus important que le triglycidyl p-aminophénol.

D'un point de vue du solvant, les caractéristiques favorables à la solubilisation des pré-polymères concernent les points suivants :

- une énergie de cohésion faible afin que les interactions solvant-solvant ne limitent pas l'insertion de molécules de pré-polymère au sein du réseau lamellaire des molécules de solvant,
- un coefficient de diffusion binaire des pré-polymères dans le solvant le plus élevé possible,
- des paramètres de solubilité de Hansen (coordonnées du centre des sphères de solubilité) les plus proches de ceux du pré-polymère,
- une tension interfaciale avec le pré-polymère la plus faible,
- un moment dipolaire similaire à celui du pré-polymère.

Concernant la technologie de nettoyage à l'aide du CO₂ à l'état supercritique, parmi les esters méthyliques et éthyliques et les carbonates alicycliques testés en tant que co-solvants, on a observé que les esters saturés à chaînes courtes (avec un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 12) ainsi que l'oléate de méthyle permettent d'éliminer plus de 95% de pré-polymère sur le support.

Dans ces conditions, on peut dégager le profil type d'un co-solvant performant pour éliminer les pré-polymères :

- un caractère hydrophobe assurant la solubilisation du pré-polymère hydrophobe,.
- un encombrement stérique réduit, une viscosité et un coefficient de diffusion « co-solvant dans le CO₂-SC » favorable à la solubilisation des pré-polymères dans le mélange co-solvant – CO₂-SC. Pour les esters d'acide gras, le coefficient de diffusion binaire augmente lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée diminue ou lorsque l'ester est monoinsaturé.
- une courbe d'équilibre liquide/vapeur permettant une concentration élevée en phase vapeur pour le co-solvant pour une meilleure solubilisation du pré-polymère,
- des interactions intermoléculaires faibles entre les molécules de co-solvant,
- des interactions chimiques entre le co-solvant, le CO₂-SC et le pré-polymère.

Nous avons identifié qu'une augmentation de la concentration en ester dans le CO₂-SC pénalise le taux d'élimination du pré-polymère, la densité du milieu devenant trop importante.

Cette technologie que l'on peut envisager de transférer à plus grande échelle, nécessite cependant un coût d'investissement important pour le nettoyage de pièces volumineuses et difficiles à démonter.

A l'issue des essais de solubilisation, nous avons retenu un procédé de nettoyage de pré-polymères de colles industrielles (pré-polymère + poudre d'aluminium) qui associe l'action chimique d'une formulation de nettoyage à base d'ester méthylique d'huile végétale à l'action thermo-mécanique des ultrasons. L'activation de la phase préliminaire de décrochage permet de compenser l'effet de la poudre d'aluminium.

Pour le pré-polymère 9394 A (à base de diglycidyl éther de bisphénol A), la performance de nettoyage est meilleure avec l'ester méthylique de coprah associé à 10% de tensioactif fourni par IGOL industrie. Par contre, l'ester méthylique de colza s'est relevé être l'agent de nettoyage le plus efficace pour les supports (en acier inoxydable, en polyéthylène et

en fer blanc) recouverts du pré-polymère de colle 9321A (à base de triglycidyl p-aminophénol).

Ces résultats indiquent que l'efficacité du nettoyage résulte de la synergie entre l'action des ultrasons et l'effet du solvant de nettoyage. La présence de particules d'aluminium qui augmente la masse volumique du pré-polymère est également susceptible de modifier les performances de solubilisation déterminées lors des tests en laboratoire.

En définitive, le choix de l'entreprise DIMEX s'est porté sur l'ester méthylique de colza pour remplacer l'acétone et la méthyléthylcétone. Cet ester permet en effet de nettoyer les pièces de conditionnement de colles, quelle que soit la nature du pré-polymère et présente un coût compétitif par rapport aux esters de coprah et de tournesol. Une étape de rinçage à l'acétone s'avère néanmoins nécessaire, pour éliminer l'ester méthylique résiduel, dans le cadre du cahier des charges de l'industrie aéronautique.

Pour étudier le recyclage du solvant de lavage, la séparation entre le pré-polymère et le solvant a été réalisée par un procédé membranaire de filtration tangentielle peu coûteux d'un point de vue énergétique. Les essais effectués donnent des débits de perméat trop faibles pour que cette technique puisse être transférée à l'échelle industrielle, avec les données actuelles.

Les perspectives de travail portent sur les points suivants :

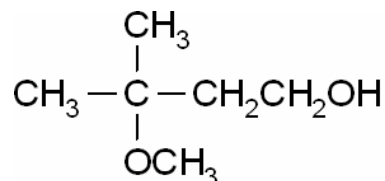
- Etendre la démarche à d'autres types de solvants d'origine végétale,
- Développer des outils de prédiction de solubilité sous forme de relations paramétriques ou d'équations, pour faciliter le choix d'un solvant de substitution en fonction des spécifications techniques,
- Définir une échelle de classement représentative du pouvoir solvant à partir des paramètres les plus pertinents,
- Mettre en œuvre d'autres méthodes de caractérisation telles que la spectroscopie d'absorption UV ou la diffusion des rayons X sous petit angle, pour préciser l'organisation moléculaire du milieu de solubilisation et donc identifier la nature des interactions prépondérantes.
- Exploiter davantage les outils de modélisation moléculaire pour expliquer les effets du solvant.
- La fonctionnalisation des esters à chaîne longue pour l'obtention de molécules à propriétés solvants.

ANNEXE 1
Propriétés chimiques et physiques des nouveaux solvants :**3-Méthoxy-3-méthyl-1-butanol**

Point d'ébullition : 173-175°C

Point éclair : 71°C

Masse volumique : 0.926 g/ml à 20°C

Indice de réfraction $n_{20/D}$: 1.428**Polyméthylsiloxane**

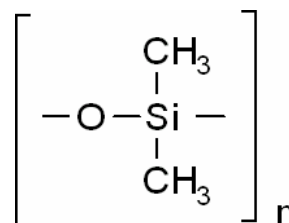
Tension de vapeur : <5 mm Hg (25 °C), 5 mm Hg (20 °C)

Indice de réfraction : $n_{20/D}$ 1.403

Point d'ébullition : >140 °C 0.002 mm Hg

Point éclair : 315 °C

Masse volumique : 0.963 g/mL à 25 °C, 1.05 g/mL à 25 °C

**d-Limonène**

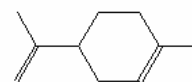
Tension de vapeur : <3 mm Hg (14.4 °C)

Indice de réfraction : $n_{20/D}$ 1.473

Point d'ébullition : 176-177 °C

Point éclair : 48°C

Masse volumique : 0.842 g/mL à 20 °C

**Adipate de diméthyle**

Température d'autoignition : 360°C

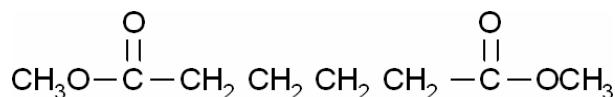
Limites d'explosivité : 8.1%

Indice de réfraction : $n_{20/D}$ 1.428

Point d'ébullition : 109-110°C

Point de fusion : 9-11°C

Masse volumique : 1.062 g/mL à 20 °C



ANNEXE 2

1. Mesures des énergies de vaporisation et détermination du point d'ébullition

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un Calorimètre Différentiel à balayage (DSC) de marque Cole Parmer dans le Service Commun du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS à Toulouse.

Les conditions expérimentales ont été les suivantes :

- Débit de N₂ : 20 ml/min,
- Gamme de température : 25-400°C
- Capsule ouverte.

Les résultats sont rassemblés sur la figure 2.39.

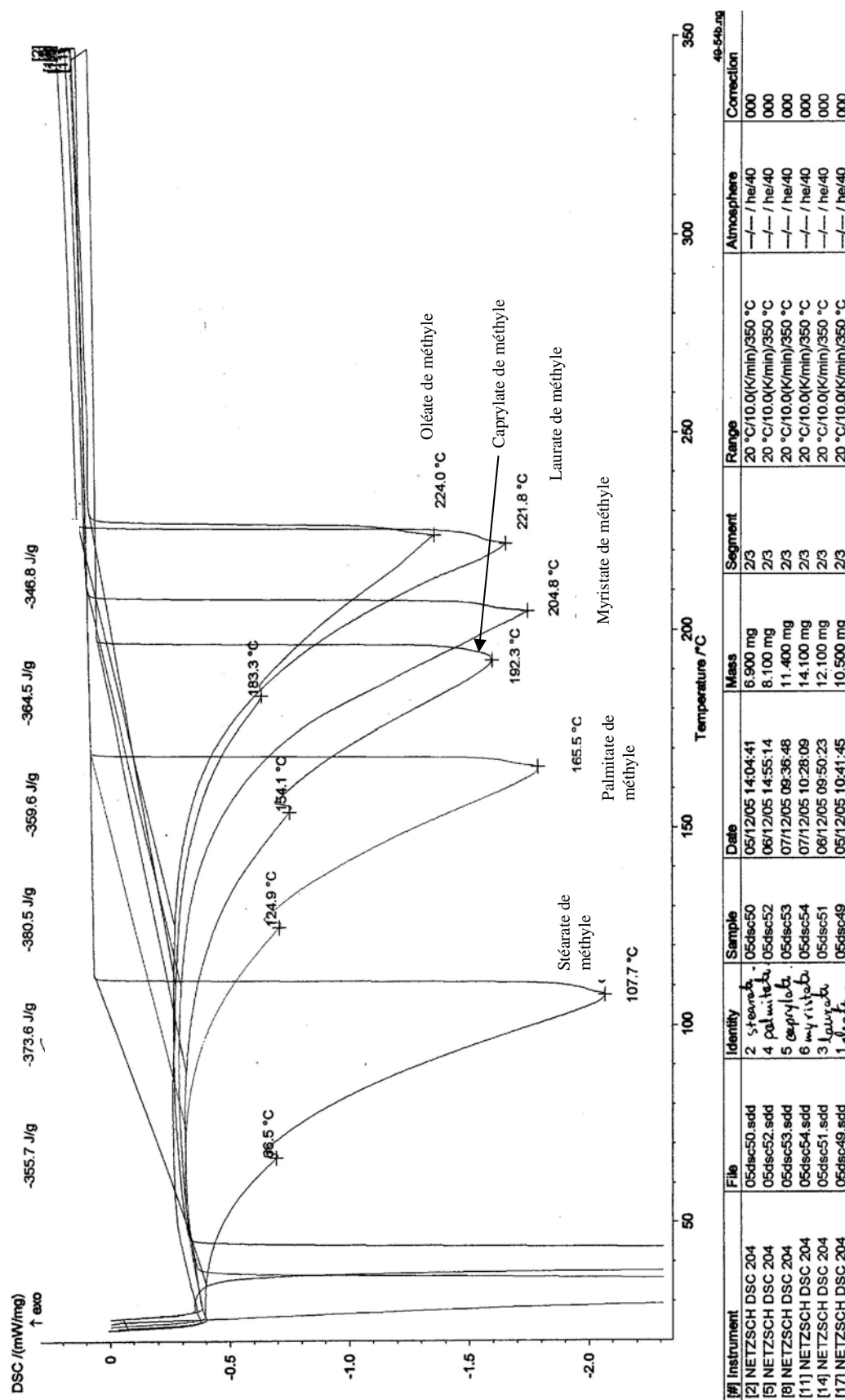


Figure 2.39 Enthalpies de vaporisation des esters méthyliques d'acide gras.

2. Mesures de viscosité

L'appareil utilisé pour la mesure de viscosité est un rhéomètre à contrainte imposée de marque CARRIMED, modèle CSL 100. Les propriétés rhéologiques des esters méthyliques d'acide gras et de leurs mélanges ont été étudiées en mode écoulement avec un cône de géométrie plane.

Le film d'ester situé entre la surface du plan fixe et celle du cône rotatif est soumis à une vitesse de cisaillement uniforme. Le choix du cône est imposé par la viscosité de l'échantillon.

Le rhéomètre applique une contrainte linéaire en fonction du temps et mesure un gradient de vitesse.

Les essais ont été effectués selon le programme suivant :

- 10 s de stabilisation du système après la montée du plan,
- 2 min de montée linéaire de la contrainte jusqu'à 5 mN/m avant un retour à une valeur nulle.

3. Mesures de tension de surface et d'interface

Pour mesurer la tension d'interface entre les pré-polymères de résine époxy et les esters méthyliques d'acide gras par la méthode de Wilhelmy, nous avons utilisé un tensiomètre 3S de GBX muni d'une lame en platine, matériau assurant un mouillage parfait. Le liquide à étudier est placé dans un cristalliseur en verre préalablement nettoyé. La température de l'échantillon est maintenue constante à l'aide d'un circuit d'eau thermostaté. La mesure débute lorsque la surface du liquide entre en contact avec la lame maintenue en position verticale. La tension de surface se traduit par une force s'exerçant sur la lame et mesurée par un capteur de pesée.

Pour la mesure de tension interfaciale, le pré-polymère et l'ester sont introduits dans le cristalliseur. La mesure s'effectue lorsque la lame est simultanément en contact avec l'interface pré-polymère / ester méthylique et avec l'interface ester méthylique / air. Cette méthode a été recommandée par le constructeur du tensiomètre.

4. Composition des esters méthyliques issus de l'huile de colza, tournesol et coprah

	Ester méthylique de colza	Ester méthylique de tournesol	Ester méthylique de coprah
Oléate de méthyle	63%	17.8%	-
Linoléate de méthyle	20%	69.2%	-
Palmitate de méthyle	4.7%	6%	4.8%
Stéarate de méthyle	1.8%	4.6%	-
Laurate de méthyle	-	-	45.8%
Myristate de méthyle	-	-	18.4%

Tableau 2.22 Composition des esters méthyliques issus de la transestérification des huiles de colza, coprah et tournesol, d'après les fiches techniques du fournisseur COGNIS.

5. Détermination expérimentale des paramètres de Hansen.

Les paramètres de solubilisation d'Hansen ont été déterminés d'après la méthode proposée par Barton, méthode qui implique l'utilisation de solvants dont les paramètres de Hansen sont connus. Tous les solvants peuvent être représentés dans l'espace tridimensionnel de Hansen. Les solvants qui solubilisent un composé définissent une sphère de solubilité dont le centre et le rayon sont déterminés à l'aide des équations 2.12 et 2.13.

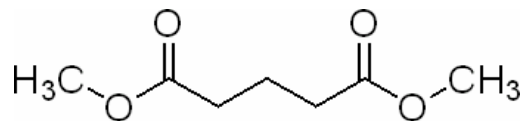
Les sphères de solubilité ont été déterminées à l'aide d'un programme développé sur le logiciel Matlab version 6.5.1.

Les conditions expérimentales sont les suivantes : un mélange solvant/soluté a été préparé avec une concentration 50/50 v/v, puis laissé à 25°C pendant 2 heures. La miscibilité ou l'immiscibilité sont constatées visuellement. En cas de doute, un turbidimètre est utilisé pour trancher sur la miscibilité du mélange.

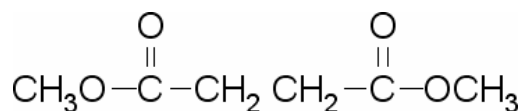
Les résultats des tests de solubilisation sont rassemblés dans le tableau suivant :

Glutarate de diméthyle

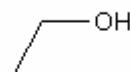
Indice de réfraction : $n_{20/D}$ 1.424
 Point d'ébullition : 96-103 °C à 15 mmHg
 Masse volumique : 1.09 g/mL à 25 °C

**Succinate de diméthyle**

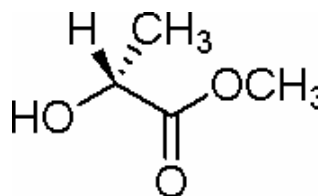
Masse volumique : 1.117 g/ml à 25° C
 Point d'ébullition: 200 °C
 Point de fusion: 16-19 °C
 Indice de réfraction à 20°C $n_{20/D}$: 1.419
 Tension de vapeur à 20 °C : 0.3 mmHg à 20°C
 Température d'autoignition : 365°C
 Limites d'explosivité : 8.5%

**Ethanol**

Pression de vapeur : 44.6 mm Hg (20 °C)
 Température d'autoignition : 362°C
 Limite d'explosivité : 19 % à 16 °C
 Indice de réfraction : $n_{20/D}$ 1.36
 Point d'ébullition : 78 °C
 Point de fusion : -114 °C
 Masse volumique : 0.789 g/ml à 25°C

**Lactate de méthyle**

Indice de réfraction : $n_{20/D}$ 1.414
 Point d'ébullition : 145 °C
 Point de fusion : -114 °C
 Masse volumique : 1.092 g/ml à 25°C



	Stéarate de méthyle	Myristate de méthyle	Linoleate de méthyle	Palmitate de méthyle	Laurate de méthyle	Oléate de méthyle	paramètres des solvants		
							δ_{dS}	δ_{pS}	δ_{hS}
2-méthylpropanol	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	15,1	5,7	16
dibenzyléther	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	17,4	3,7	7,4
trichloréthylène	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	18	3,1	5,3
éthylotest	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	15,5	7,2	7,6
butylacétate	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	15,8	3,7	6,3
acétophénone	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	19,6	8,6	3,7
diéthylèneglycol	Immisc.	Immisc.	Immisc.	Immisc.	Immisc.	Immisc.	17,8	0	0,6
tétrachlorocarbène	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	14,3	0	0
2,2,4-triméthylpentane	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	15,5	0	0
éthanol amine	Immisc.	Immisc.	Immisc.	Immisc.	Immisc.	Immisc.	15,1	3,7	6,3
octane	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	19	7,4	4,1
isobutyl acetate	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	17,8	6,3	5,1
1,2dichloroéthane	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	19,2	6,3	3,3
cyclohexanone	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	16	4,7	10,6
1,2-propylèncarbonate	Immisc.	Immisc.	Immisc.	Immisc.	Immisc.	Immisc.	15,8	5,3	7,2
1,2-dichlorobenzène	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	16,6	8,2	7,4
2-ethoxyethylacetate	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	19,4	7	7,6
éthyl acétate	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	16	0	0
isophorone	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	16,8	0	0,2
1,2propanediol	Immisc.	Immisc.	Immisc.	Immisc.	Immisc.	Immisc.	18,4	6,3	13,7
quinoléine	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	19,4	7	7,6
méthyl cyclohexane	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	16	0	0
cyclohexane	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	16,8	0	0,2
benzyl alcool	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	18,4	6,3	13,7
4-méthyl-2-pentanone	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	15,3	6,1	4,1
2-nitropentane	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	16,2	12,1	4,1
formamide	Immisc.	Immisc.	Immisc.	Immisc.	Immisc.	Immisc.	17,2	26,2	19
1,4-dioxane	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	19	1,8	7,4
pentane	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	14,5	0	0
butoxyéthanol	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	16	5,1	12,3
isopentyl acétate	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	15,3	3,1	7
1-méthyl-2-pyrrolidinone	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	18	12,3	7,2
4-octyl-2-pyrrolidinone	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.			
acétone	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	15,5	10,4	7
propanol 2	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	15,8	6,1	16,4
dibutylamine	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	15,6	3,7	7,2
éthylbenzène	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	17,8	1	3,1
chloroforme	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	17,8	3,1	5,7
toluène	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	18	1,4	2
dodécane	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	misc.	16	0	0
Total :									
miscible	35	35	35	35	35	35	573,4	151,4	189,6
immiscible	5	5	5	5	5	5			

Tableau 2.23 Résultats de miscibilité des solvants avec les esters méthyliques issus des huiles de colza, coprah et tournesol pour le calcul expérimental des paramètres de solubilité de Hansen.

6. Détermination des paramètres de Hansen théoriques.

Les groupes et les contributions correspondantes utilisés pour le calcul des paramètres théoriques de Hansen sont rassemblés dans le tableau suivant [25]:





Structural group	${}^1F_d/J^{1/2}cm^{3/2}mol^{-1}$		${}^1F_p/J^{1/2}cm^2mol^{-1}$	${}^1F_p = {}^1V {}^1\delta_p/J^{1/3}cm^{3/2}mol^{-1}$ (Hansen and Beerbower ⁶⁰⁴)
	(Koenhen and Smolders ⁸¹⁸)	(van Krevelen and Hoftyzer ¹⁵⁷⁸)	(van Krevelen and Hoftyzer ¹⁵⁷⁸)	
-CH ₃	411	420	0	—
-CH ₂ -	284	270	0	—
>CH-	104	80	0	—
>C<	—	-70	0	—
=CH ₂	—	400	0	—
=CH-	—	200	0	—
=C<	—	70	0	—
	—	1620	0	—
	1640	—	—	—
	1510	1430	110	—
 (o, m, p)	1350	1270	110	—
-F	—	(220)	—	460 ± 50
-Cl	—	450	550	610 ± 200
>Cl ₂	—	—	—	360 ± 50
-Br	—	(550)	—	610 ± 50
I	—	—	—	665 ± 50
-CN	446	430	1100	1070 ± 100
-OH	202	210	500	510 ± 60
(-OH) _n	—	—	—	n(350 ± 50)
-O-	—	100	400	410 ± 100
-COH	—	470	800	—
-C=O	325	—	—	—
-CO-	—	290	770	800 ± 30
-COOH	409	530	420	450 ± 20
-COO-	395	390	490	510 ± 50
HCOO-	—	530	—	—
-NH ₂	—	280	—	610 ± 200
-NH-	143	160	210	205 ± 30
-N<	—	20	800	—
-NO ₂	440	500	1070	1020 ± 100
-S-	—	440	—	—
=PO ₄ ⁻	—	740	1890	—
Ring	—	190	—	—
One plane of symmetry	—	—	0.50 ×	—
Two planes of symmetry	—	—	0.25 ×	—
More planes of symmetry	—	—	0 ×	—

Tableau 2.24 Contribution des différents groupes pour les calculs des paramètres δ_d et δ_p de solubilité de Hansen [25].




HYDROGEN BONDING PARAMETER GROUP CONTRIBUTIONS ^{604,1578}			
Structural group, z	$^2U_h/\text{J mol}^{-1}$ (van Krevelen and Hoftyzer ¹⁵⁷⁸)	$-^2U_h = ^2V^2\delta_h^2/\text{J mol}^{-1}$ (Hansen and Beerbower ⁶⁰⁴)	
		Aliphatic	Aromatic
$-\text{CH}_3$	0	—	—
$-\text{CH}_2-$	0	—	—
$>\text{CH}-$	0	—	—
$>\text{C} <$	0	—	—
$=\text{CH}_2$	0	—	—
$=\text{CH}-$	0	—	—
$=\text{C} <$	0	—	—
	0	—	—
	0	—	—
 (o, m, p)	0	—	—
$-\text{F}$	—	~0	~0
$-\text{Cl}$	400	400 ± 80	400 ± 80
$>\text{Cl}_2$	—	690 ± 40	750 ± 40
$-\text{Br}$	—	2100 ± 400	2100 ± 400
$-\text{I}$	—	4000 ± 800	—
$-\text{CN}$	2500	2100 ± 800	2300 ± 800
$-\text{OH}$	20000	19500 ± 1700	19500 ± 2100
$-(\text{OH})_n$	—	$n(19500 \pm 1700)$	$n(19500 \pm 1700)$
$-\text{O}-$	3000	4800 ± 1200	5200 ± 1200
$-\text{COH}$	4500	—	—
$-\text{CO}-$	2000	3300 ± 600	3300 ± 600
$-\text{COOH}$	10000	11500 ± 1000	9400 ± 1000
$-\text{COO}-$	7000	5200 ± 600	3300 ± 600
$-\text{NH}_2$	8400	5600 ± 800^a	9400 ± 800^a
$-\text{NH}-$	3100	3100 ± 800	—
$-\text{N} <$	5000	—	—
$-\text{NO}_2$	1500	1700 ± 200	1700 ± 200
$=\text{PO}_4^-$	13000	—	—

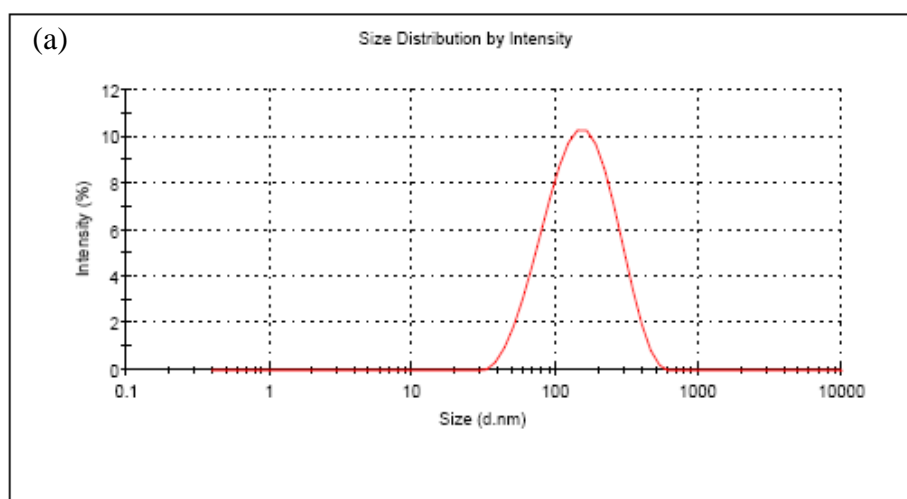
Tableau 2.24 Contribution des différents groupes pour le calcul du paramètre δ_h de solubilité de Hansen. [25]

7. Dispersion Dynamique de Lumière (DDL)

Des solutions saturées de pré-polymère de résine époxy dans de l'ester méthylique de coprah, de tournesol et de colza ont été préparées. Les échantillons ont été filtrés à l'aide de filtres de 100 micromètres. Les mesures ont été réalisées à l'aide de deux granulomètres : un MasterSizer de Malvern Instruments et un Nanotrak 150 de MicroTrac Inc. Les résultats sont indiqués dans les figures ci-dessous.

Results

	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 121	Peak 1: 166	100,0	87,1
Pdl: 0,294	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Intercept: 0,872	Peak 3: 0,00	0,0	0,00



Results

	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 4000	Peak 1: 3690	100,0	547
Pdl: 0,249	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Intercept: 0,982	Peak 3: 0,00	0,0	0,00

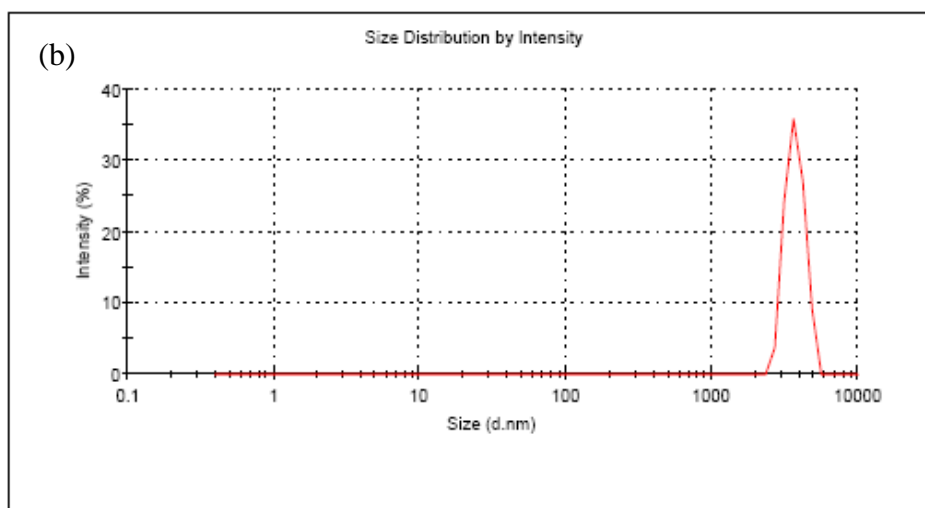
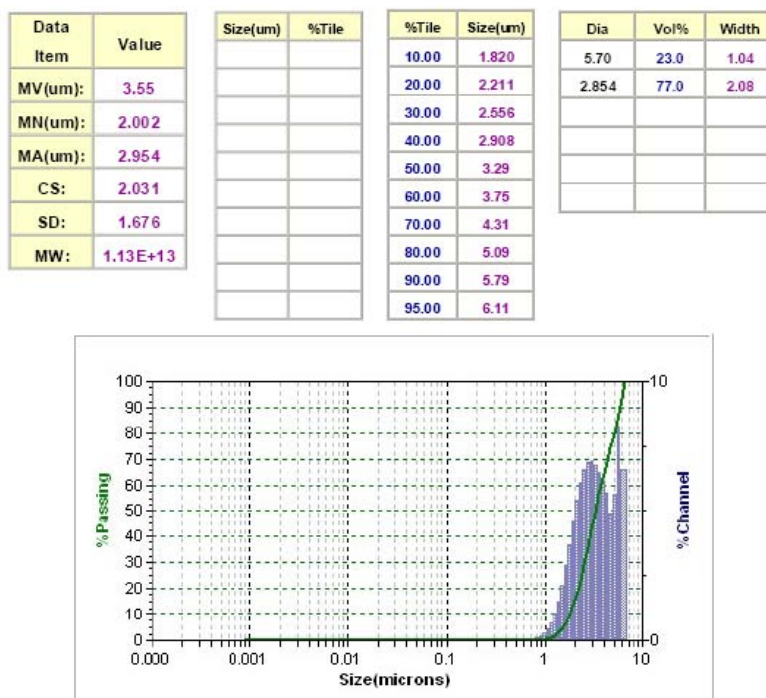


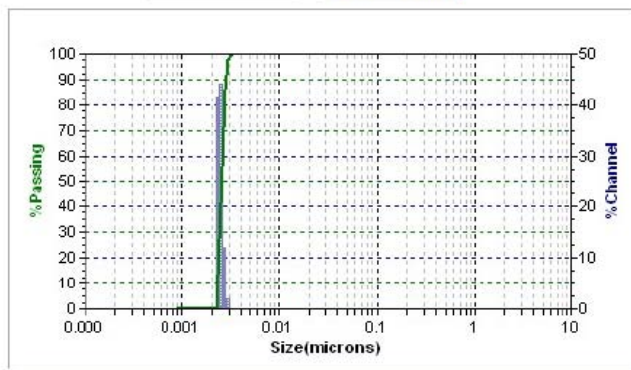
Figure 2.40 Distribution de taille fournie par le MasterSizer –moyenne obtenue par la méthode de Dispersion Dynamique de Lumière, (a) Oléate de méthyle – TGPA, (b) Laurate de méthyle – TGPA

(a)



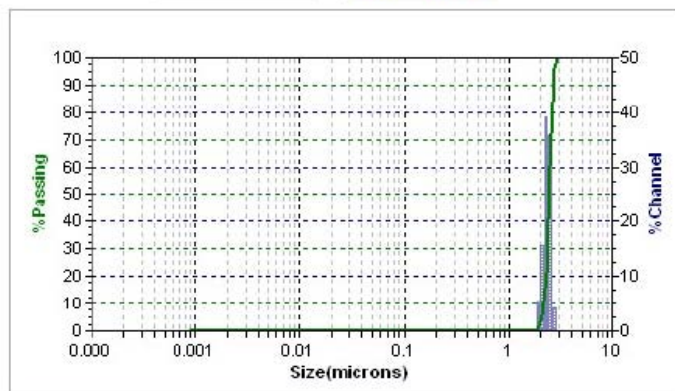
(b)

Data Item	Value	Size(um)	%Tile	%Tile	Size(um)	Dia	Vol%	Width
MV(um):	0.00256			10.00	0.00232	0.00250	100.0	0.000
MN(um):	0.00252			20.00	0.00237			
MA(um):	0.00254			30.00	0.00241			
CS:	2360			40.00	0.00245			
SD:	0.00016			50.00	0.00250			
MW:	5.07E+03			60.00	0.00254			
				70.00	0.00259			
				80.00	0.00265			
				90.00	0.00274			
				95.00	0.00282			



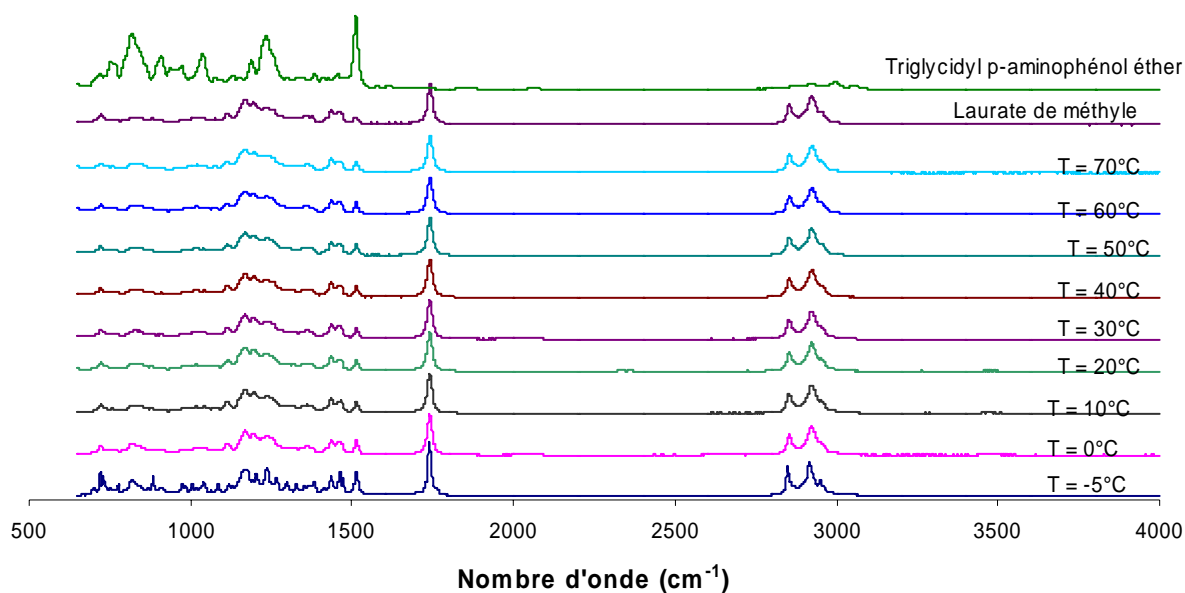
(c)

Data Item	Value	Size(um)	%Tile	%Tile	Size(um)	Dia	Vol%	Width
MV(um):	2.504			10.00	2.198	2.471	100.0	0.39
MN(um):	2.464			20.00	2.302			
MA(um):	2.491			30.00	2.364			
CS:	2.409			40.00	2.421			
SD:	0.1972			50.00	2.471			
MW:	4.96E+12			60.00	2.522			
				70.00	2.575			
				80.00	2.628			
				90.00	2.704			
				95.00	2.743			

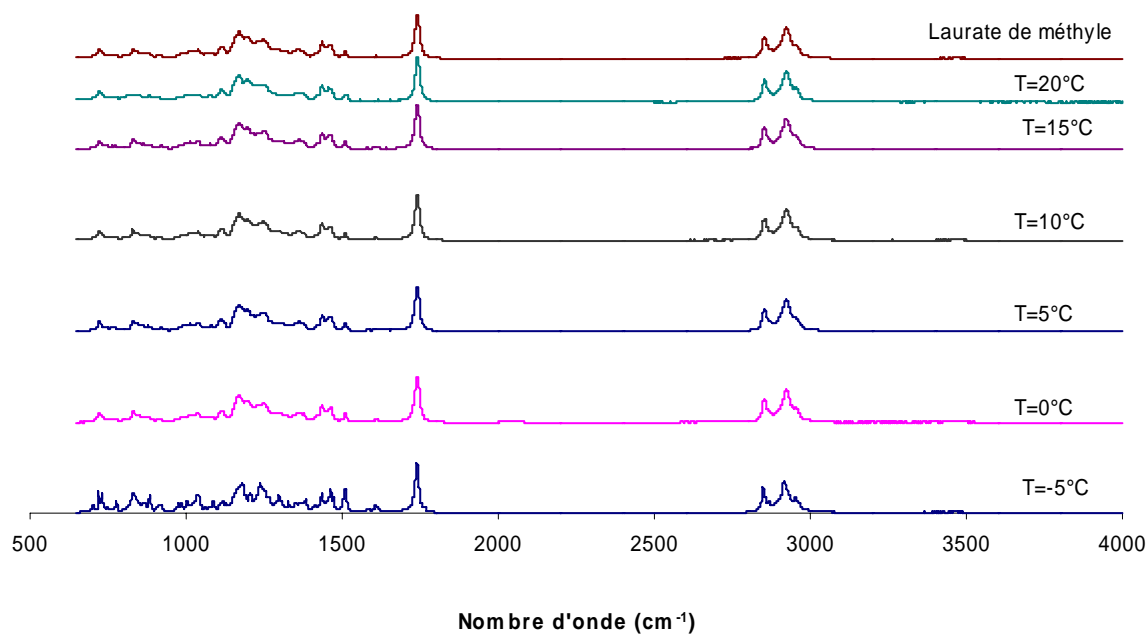


8. Evolution des spectres d'infrarouge en fonction de la température

Laurate de méthyle - Triglycidyl p-aminophénol



Laurate de méthyle - diglycidyl éther de bisphénol A



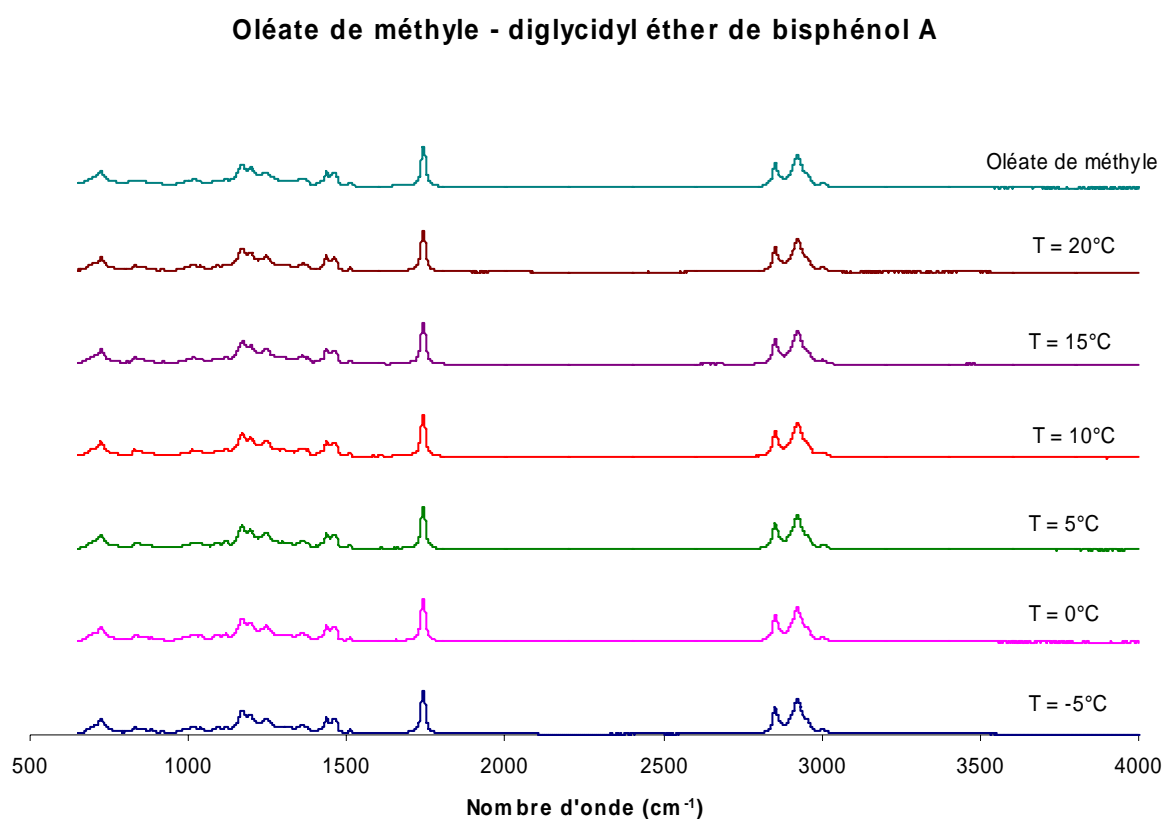


Figure 2.43 Analyse FTIR à différentes températures de solutions saturées de pré-polymère de résine époxy dans les esters méthyliques.

9. Angle de Goutte.

Les angles de contact des esters méthyliques sur l'acier inoxydable ont été mesurés à l'aide d'un goniomètre Digidrop de marque GBX. Ces mesures ont été répétées cinq fois pour minimiser les écarts de mesure dus à l'inhomogénéité de la surface. Une seringue dépose automatiquement une goutte de liquide sur le support sélectionné. Une photographie se déclenche au moment du dépôt, cliché à partir duquel est déterminée la symétrie de la goutte qui permet de mesurer l'angle.

10. Energie de surface

Le goniomètre utilisé pour la mesure d'angles de goutte permet également de déterminer les énergies de surface.

Les angles de goutte des trois liquides de référence ont été mesurés par rapport à l'acier inoxydable (équation 2.18). Les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface de l'acier sont ensuite déterminées suivant le modèle d'Owens-Wendt intégré au logiciel du goniomètre.

Les mesures d'angle par rapport aux pré-polymères de résine époxy, ont nécessité la préparation d'un dépôt de pré-polymère homogène et lisse. Pour cela, les surfaces ont été préparées par la méthode de « spin-coating » au laboratoire du LAAS à Toulouse. Cette technique a permis de déposer une fine couche homogène de pré-polymère sur les lames de silice.

11. Isothermes de Compression (Balance de Langmuir)

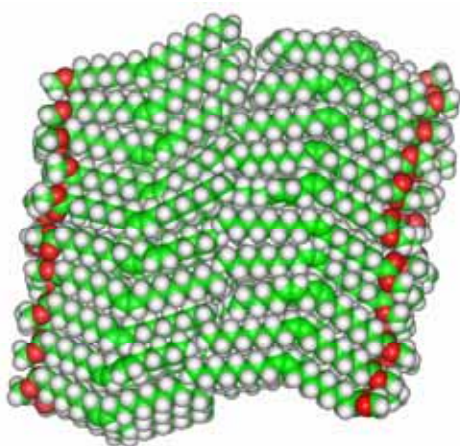
Ces manipulations ont été réalisées à l'INRA de Nantes au laboratoire « Interfaces et Systèmes Dispersés : Biopolymères, Interactions, Assemblages ». L'appareil de marque NIMA 601 est couplé à un microscope à angle de Brewster (BAM). L'aire observée avec le BAM est d'environ 4 x 5 mm.

Pour effectuer ces manipulations, une quantité connue du composé à étudier est dissoute dans un solvant diffuseur, puis déposée goutte à goutte sur la surface de l'eau à l'aide d'une micro-seringue. Après évaporation du solvant, le composé forme une mono-couche à la surface de l'eau.

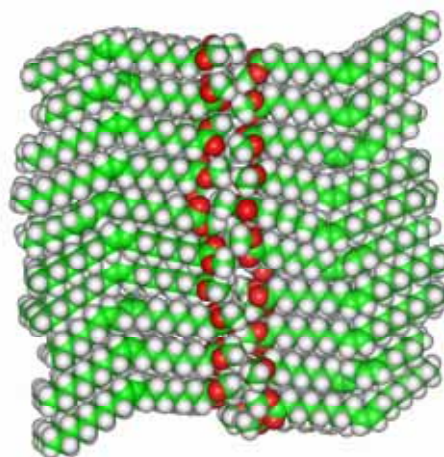
L'appareil possède deux barrières en téflon qui permettent de compresser la mono-couche. La surface correspondant à l'ouverture maximale des barrières sur la balance est de 700 cm² et la surface minimale de 30 cm².

Le diglycidyl éther de bisphénol A, le triglycidylp-aminophénol, l'oléate de méthyle et le laurate de méthyle ont été solubilisés dans du chloroforme grade HPLC puis étalés sur

l'eau de la cuve de Langmuir. Après évaporation du solvant (environ 20 min), la surface a été comprimée à une vitesse de $40\text{cm}^2/\text{min}$.

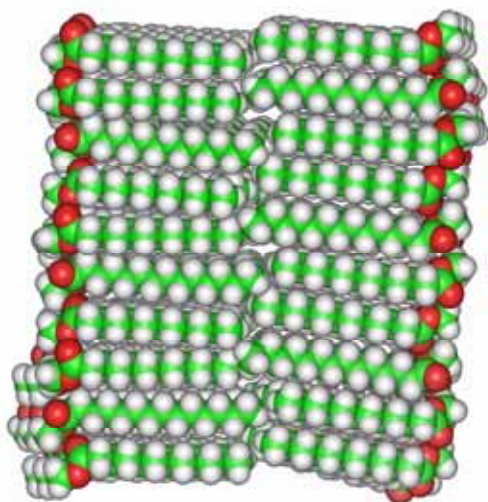
ANNEXE 3**Conformations obtenues d'après la modélisation moléculaire des systèmes pré-polymère de résine époxy – ester méthylique**

(c)

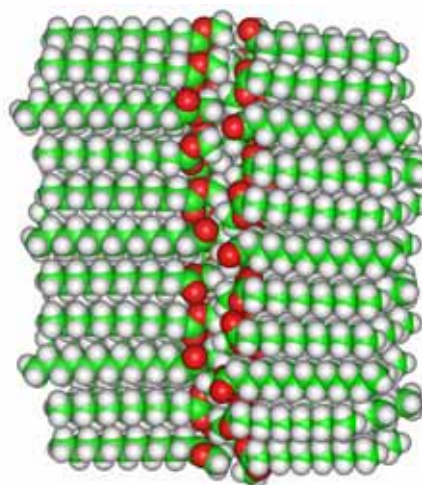


(d)

60 molécules d'ester méthylique de colza (c) arrangement chaîne à chaîne, (d) arrangement tête à tête

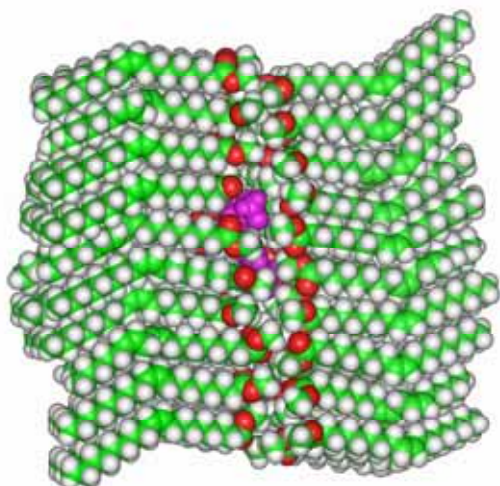


(e)

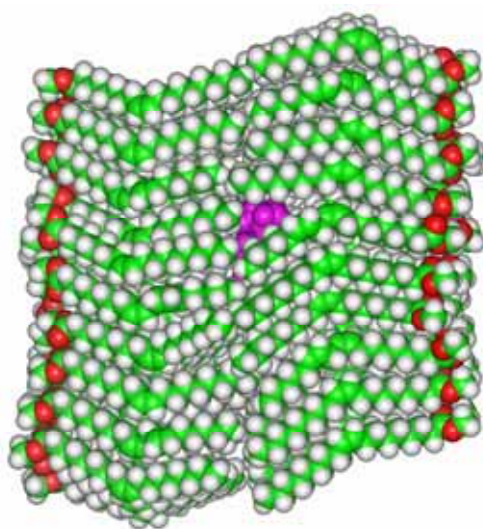


(f)

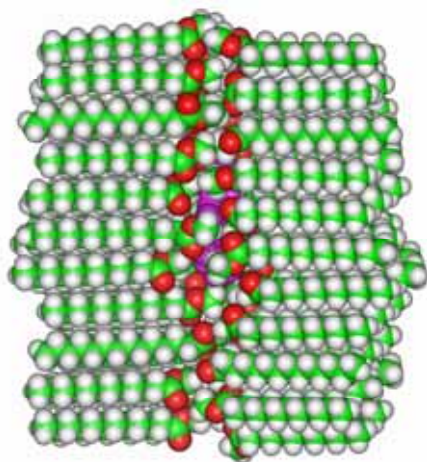
60 molécules d'ester méthylique de coprah (e) arrangement chaîne à chaîne, (f) arrangement tête à tête



(g) 60 molécules d'ester méthylique de colza
+ 1 molécule de triglycidyl p-aminophénol

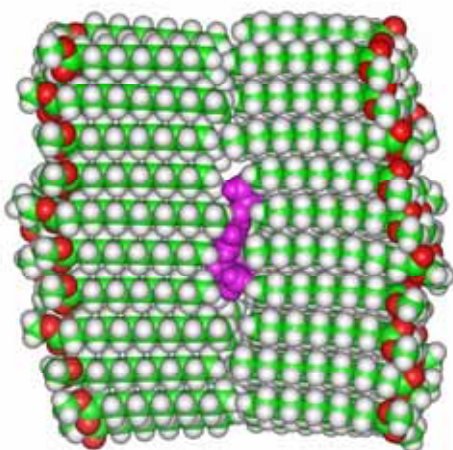


(h) 60 molécules d'ester méthylique de
colza + 1 molécule de triglycidyl p-aminophénol



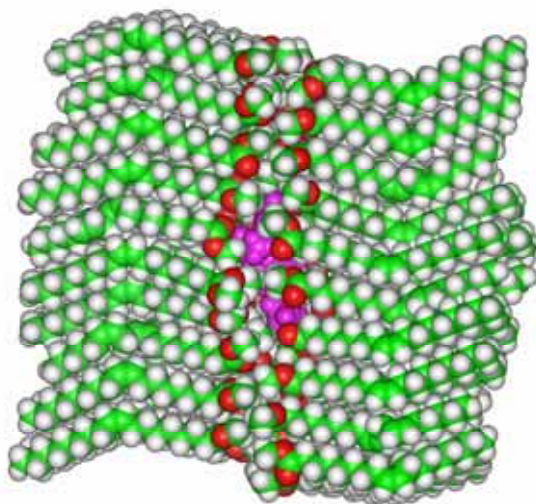
(i) 60 molécules d'ester méthylique de coprah + 1

molécule de triglycidyl p-aminophénol

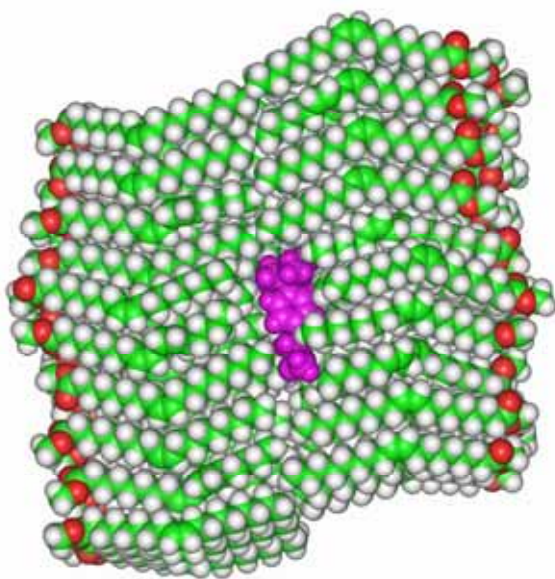


(j) 60 molécules d'ester méthylique de coprah +

1 molécule de triglycidyl p-aminophénol



(k) 60 molécules d'ester méthylique de colza + 1 molécule de diglycidyl éther de bisphénol A



(l) 60 molécules d'ester méthylique de colza + 1 molécule de diglycidyl éther de bisphénol A

ANNEXE 4

Calculs DFT

Numérotation des atomes : voir schémas

Conditions de calcul :

DFT – B3LYP

6-31+G* et LANL2DZ

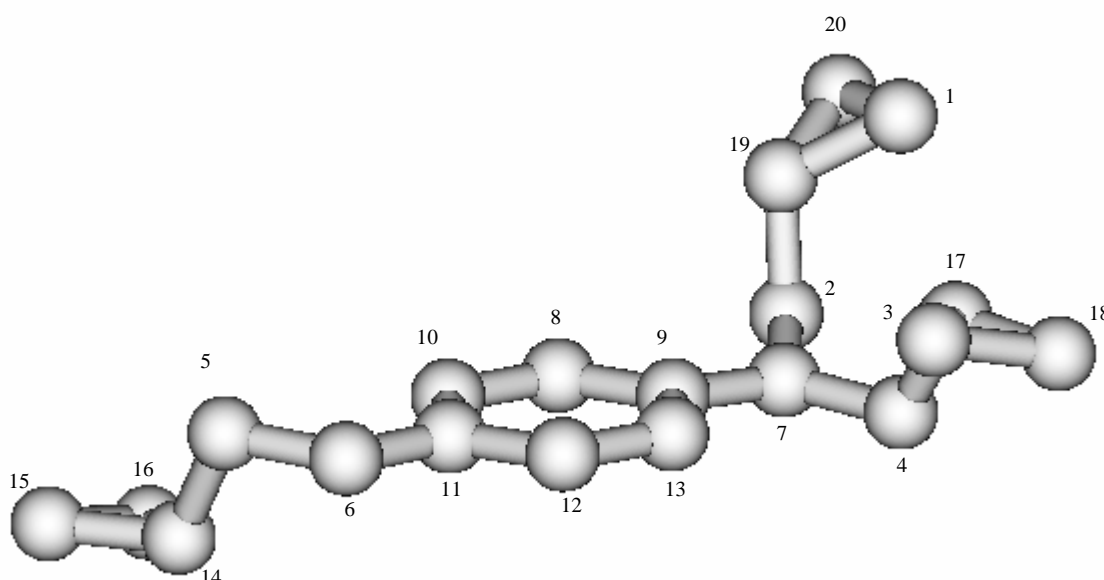
Optimisation totale de la géométrie à partir de plusieurs géométries de départ -> forme la plus stable

Calcul des fréquences de vibration pour vérifier qu'il s'agit d'un minimum.

Paramètres géométriques : voir schéma.

Calcul des charges : plusieurs méthodes d'analyse de population : Mulliken, ajustées sur le potentiel électrostatique, Natural Charges

Pré-Polymère de résine époxy Triglycidyl p-aminophénol



Distances	LANL2DZ	6-31+G*	Angles	LANL2DZ	6-31+G*
<u>cycle à 6</u>			<u>cycle à 6</u>		
C-C	1.40 à 1.42	1.40	CCC	119 à 121	117 à 121
C-H	1.08	1.08	C11O6C5	120.0	120.6
C-N	1.417	1.423	CNC	121	117 et 119
C-O	1.409	1.377	OC5C14	111.8	112.4
N-CH ₂	1.47	1.47	<u>cycle à 3</u>		
<u>cycle à 3</u>			COC	59.5	61.6
C-O	1.50	1.44	CCO	60.2	59.2
C-C	1.49	1.47			

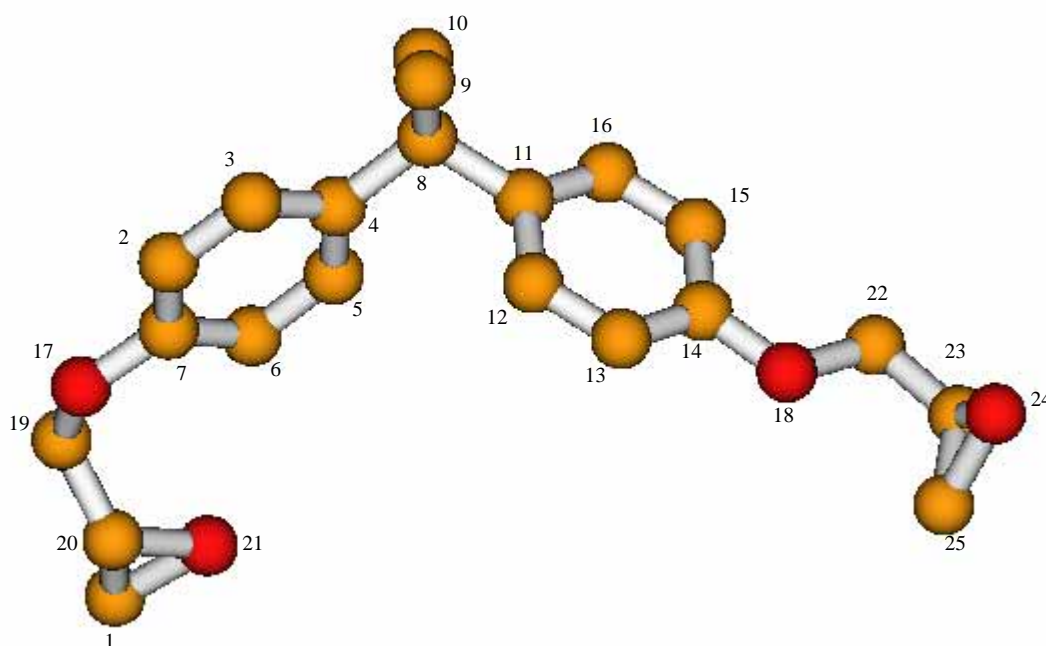
angle dièdre N7-C2- C4-C9	-5.3 N légèrement pyramidal	0.5 N légèrement pyramidal	angle dièdre N7-C13- C12-C5	-6.8 C5-O-cycle-N coplanaire	0.0 C5-O-cycle-N coplanaire
---------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

Tableau 1 : paramètres géométriques

Numéro et atome	B3LYP/LANL2DZ	B3LYP/6-31+G*
1 O	-0.59	-0.56
2 C	-0.24	-0.29
3 O	-0.60	-0.57
4 C	-0.23	-0.27
5 C	-0.09	-0.14
6 O	-0.59	-0.54
7 N	-0.51	-0.52
8 C	-0.26	-0.25
9 C	+0.17	+0.14
10 C	-0.28	-0.30
11 C	+0.30	+0.29
12 C	-0.22	-0.25
13 C	-0.25	-0.26
14 C	+0.07	+0.01
15 C	-0.11	-0.14
16 O	-0.58	-0.56
17 C	+0.08	+0.02
18 C	-0.10	-0.14
19 C	+0.08	+0.02
20 C	-0.10	-0.14
21 H (lié à 4)	+0.23	+0.27
22 H (lié à 4)	+0.23	+0.22
23 H (lié à 2)	+0.22	+0.23
24 H (lié à 2)	+0.22	+0.26
25 H (lié à 5)	+0.23	+0.25
26 H (lié à 5)	+0.19	+0.22
27 H (lié à 8)	+0.21	+0.24
28 H (lié à 10)	+0.21	+0.24
29 H (lié à 12)	+0.23	+0.25
30 H (lié à 13)	+0.24	+0.26
31 H (lié à 14)	+0.21	+0.24
32 H (lié à 15)	+0.20	+0.22
33 H (lié à 15)	+0.19	+0.21
34 H (lié à 19)	+0.22	+0.23
35 H (lié à 20)	+0.20	+0.22
36 H (lié à 20)	+0.19	+0.22
37 H (lié à 17)	+0.23	+0.24
38 H (lié à 18)	+0.20	+0.22
39 H (lié à 18)	+0.19	+0.22
moment dipolaire	$\mu = 6.51 \text{ D}$	$\mu = 4.20 \text{ D}$

Tableau 2 : Charges atomiques nettes (Natural charges)

Diglycidyl éther de bisphénol A



Distances	côté droit	côté gauche	Angles	côté droit	côté gauche
<u>cycle à 6</u>			<u>cycle à 6</u>		
C-C	1.39 à 1.41	1.40 à 1.41	CCC	119 à 122	117 à 122
C-H	1.08	1.08	COC	118.4	120.2
C-O	1.401	1.423	OCC	109.4	113.2
C-CCH ₃	1.549	1.550			
<u>cycle à 3</u>			<u>cycle à 3</u>		
C-O	1.50	1.50	COC	59.5	59.6
C-C	1.49	1.49	CCO	60	60
les 2 cycles à 6 at. ne sont pas coplanaires	branche coplanaire sauf le O du cycle à 3 at. C-O-2Ccycle =177.0	branche non coplanaire sauf cycle et O C-O-2Ccyc =165.0	angle dièdre O-C-C-O	-64.5	-100.0

Tableau 3 : paramètres géométriques (B3LYP/LANL2DZ)

Atome et charge nette			Atome et charge nette		
C	1	-0.10	H (lié à 1)	26	0.20
C	2	-0.29	H (lié à 1)	27	0.22
C	3	-0.21	H (lié à 2)	28	0.22
C	4	-0.05	H (lié à 3)	29	0.22
C	5	-0.20	H (lié à 5)	30	0.23
C	6	-0.23	H (lié à 6)	31	0.23

C	7	0.33	H (lié à 9)	32	0.21
C	8	-0.02	H (lié à 9)	33	0.22
C	9	-0.64	H (lié à 9)	34	0.23
C	10	-0.64	H (lié à 10)	35	0.23
C	11	-0.05	H (lié à 10)	36	0.22
C	12	-0.21	H (lié à 10)	37	0.22
C	13	-0.24	H (lié à 12)	38	0.22
C	14	0.32	H (lié à 13)	39	0.23
C	15	-0.28	H (lié à 15)	40	0.24
C	16	-0.19	H (lié à 16)	41	0.22
O	17	-0.59	H (lié à 19)	42	0.21
O	18	-0.59	H (lié à 19)	43	0.20
C	19	-0.10	H (lié à 20)	44	0.21
C	20	0.07	H (lié à 22)	45	0.23
O	21	-0.58	H (lié à 22)	46	0.21
C	22	-0.10	H (lié à 23)	47	0.22
C	23	0.06	H (lié à 25)	48	0.20
O	24	-0.59	H (lié à 25)	49	0.21
C	25	-0.10	$\mu = 5.14 \text{ D}$		

Tableau 4 : Charges atomiques nettes (Natural charges - B3LYP/LANL2DZ)

ANNEXE 5

1. Essais de nettoyage en présence d'ultrasons

Une couche de pré-polymère de colle (9394A ou 9321A) d'épaisseur constante de 0.5 cm est déposée sur un support. La masse comprise entre 1 et 2 g de pré-polymère est exactement enregistrée. Les supports sont alors trempés verticalement dans un bain d'ester méthylique d'huile végétale lui-même placé dans un bain d'eau à température ambiante sous ultrasons (35 KHz). Après 15 minutes de trempage la température attendue 45°C. Les supports sont enfin égouttés, puis pesés. Le pourcentage massique de pré-polymère éliminé du support est alors calculé de la manière suivante :

Masse de pré-polymère éliminé (%) = (masse de pré-polymère déposé – masse de pré-polymère encore présent sur le support après nettoyage) * 100 /masse de pré-polymère déposé.

Les essais de nettoyage ont été réalisés 3 fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

2. Essais de filtration

L'appareil utilisé a été un DSS LabStak M20 de Alfa Laval. Un schéma du système utilisé est montré ci-après :

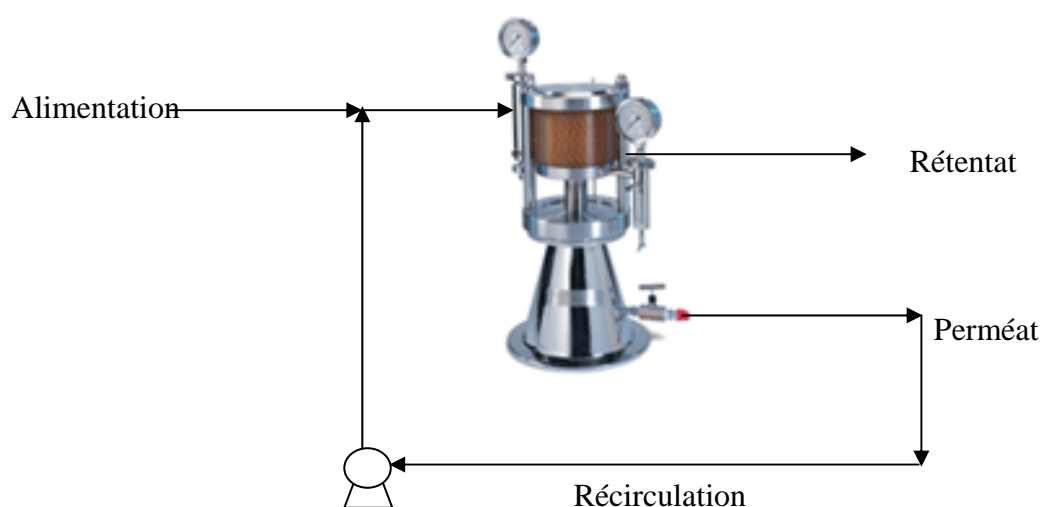


Figure 4.14 Schéma de l'appareil utilisé pour les essais de filtration tangentielle.

3. Mesure de l'angle de contact entre une goutte d'eau et la membrane.

La méthode utilisée est identique à celle décrite dans l'annexe 2 pour la détermination des angles de contact entre l'acier inoxydable et des liquides de référence.

Résumé

Les solvants actuellement utilisés dans l'industrie du nettoyage et du dégraissage génèrent des problèmes d'impacts environnementaux et sanitaires. Le contexte actuel lié aux réglementations européennes relatives à la qualité de l'air et à l'hygiène & sécurité conduit les industriels à envisager la substitution des solvants traditionnels d'origine pétrochimique par de nouveaux solvants d'origine naturelle. Ces biosolvants doivent répondre à différentes exigences concernant les procédés de production et les impacts liés à leur utilisation (émissions de COV, toxicité...).

Afin d'optimiser correctement le choix d'un biosolvant en fonction des contraintes de l'application, une approche scientifique s'avérerait nécessaire.

Les travaux ont porté sur la caractérisation des propriétés des esters méthyliques d'acide gras en tant que solvants de substitution. Les phénomènes de solubilisation ont été étudiés à travers le cas du nettoyage de pré-polymères de résine époxy par les esters méthyliques issus de l'huile de colza, de coprah et de tournesol.

Pour cela, différents paramètres physico-chimiques ont été étudiés (paramètres de Hansen, coefficients de diffusion, viscosités, tensions superficielle et interfaciale, énergies de cohésion, courbes de miscibilité...). Les méthodes associées à ces investigations ont permis de déterminer les mécanismes clés qui gouvernent la solubilisation des pré-polymères par les esters d'acides gras.

Les expériences en modélisation moléculaire (mécanique moléculaire et calculs *ab initio*) ont précisé l'organisation du milieu et les interactions solvant/soluté, ce qui a facilité l'interprétation des résultats expérimentaux. Les corrélations établies entre paramètres mettent en évidence la possibilité de prédire les propriétés de solubilité pour la famille des esters étudiés.

L'utilisation du CO₂ supercritique associé aux esters en tant que co-solvant a permis d'accroître l'efficacité du pouvoir solubilisant et de proposer une technologie innovante. Des essais de nettoyage ont été réalisés avec différentes molécules afin de valider la faisabilité technique de la substitution en vue d'un transfert de technologie. En dernier lieu, nous nous sommes intéressés au recyclage du solvant par un procédé de filtration tangentielle.

Mots clés : Solvants, substitution, COV, esters d'acide gras, CO₂ supercritique.

Abstract

Solvents used currently on cleaning and degreasing industries generate environmental and sanitary problems. Actual context and european reglamentations regarding air quality, hygiene and safety, lead industrialists to consider substitution of petrochemical solvents by natural solvents. These biosolvents have to respond to requirements regarding production processes and their environmental and safety impacts (VOC emissions, toxicity...).

A scientific treatment is necessary to make the better choice of a substitution solvent.

This study is based on the characterisation of fatty acid methyl esters as substitution solvents. Solubilisation phenomena have been studied through an industrial application: the cleaning of epoxy resin pre-polymer by methyl esters obtained from rapeseed, coconut and tournesol seeds oils.

To achive these objectifs, several physico-chemical parameters have been studied (Hansen parameters, diffusion coefficients, viscosity, surface tension and interfacial tension, cohesion energy, miscibility curves, etc...). These investigations have permitted to determine the principal mecanismes which rule the solubilisation of epoxy resin pre-polymer by fatty acid methyl esters.

Molecular modelization calculations (molecular mechanics and *ab initio*) have allowed the study of the molecular environment and solvent/solut interactions, these calculation have made possible the interpretation of the experimental results. The correlations obtained between the studied parameters and solubility limits allows prediction of the solubility properties for fatty acid esters family.

Supercritical CO₂ technology along with fatty acid esters has allowed the enhancement of solvent efficiency. These experiments have permitted to propose a new cleaning technology. Cleaning tests have been realized with several molecules to validate the technical feasibility of substitution, looking for a technology tranfert. Finally, we have tested the solvent recycling by a tangential filtration process.

Keywords: Solvents, substitution, VOC, fatty acid methyl esters, supercritical CO₂.